

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

CONTRIBUTIONS ET LIMITES SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES
DES MEMBRANES À BASE DE NANOTUBES DE CARBONE POUR TRAITER
LES EAUX SAUMÂTRES ET RÉSURGENTES D'UNE RÉGION SAHARIENNE

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR
LAMINE MAIFI

OCTOBRE 2014

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord exprimer mes vifs remerciements à madame Louise Vandelac, ma directrice de mémoire et professeure titulaire à l'Université du Québec à Montréal qui m'a initié à ce domaine de recherche et a contribué à définir l'objet de ce mémoire. Je la remercie pour toute l'aide qu'elle m'a octroyée ainsi que pour ses enseignements, ses encouragements soutenus, ses suggestions et commentaires, toujours pertinents et ses conseils précieux qu'ils m'ont été d'un grand apport tout au long de cette recherche.

Je remercie également madame Johane Patenaude, professeur titulaire à la Faculté de médecine et des sciences de la santé à l'Université de Sherbrooke pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je remercie aussi monsieur Stéphane Hallé, professeur à l'École de technologie supérieure (ÉTS) pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je tiens également à souligner que la bourse de recherche qui m'a été octroyée par le programme (NE³LS) sur les aspects éthiques, environnementaux, économiques, légaux et sociaux des nanotechnologies, financé par le Fonds de recherche Nature et technologies de Québec (FRQNT) a grandement facilité la réalisation de ce mémoire.

Mes remerciements chaleureux s'adressent aussi à ma famille, mes amis et toutes les personnes de mon entourage qui m'ont soutenu et à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin lors de la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
RÉSUMÉ	x
INTRODUCTION	1
PREMIÈRE PARTIE: PROBLÉMATIQUE, ORIENTATIONS THÉORIQUES ET MÉTHODOLOGIQUES ET REVUE DE LITTÉRATURE	
PROBLÉMATIQUE.....	8
CHAPITRE I	
ORIENTATIONS THÉORIQUES ET MÉTHODOLOGIQUES	11
1.1 Orientations théoriques	12
1.2 Orientations méthodologiques	15
CHAPITRE II	
LE PHÉNOMÈNE DES EAUX RÉSURGENTES DANS LA RÉGION D'EL OUED EN ALGÉRIE	29
2.1 Localisation géographique de la région d'El Oued.....	29
2.2 Phénomène de la remontée des eaux dans la région d'El Oued.....	30
2.3 La complexité des problèmes posés par ce phénomène.....	32
CHAPITRE III	
QUE SONT LES NANOTECHNOLOGIES?	37
3.1 Historique.....	37
3.2 Définition des nanotechnologies.....	38
3.3 Générations du développement des nanotechnologies:	39
3.4 La question des nanoparticules : entre intérêts et risques.	42

CHAPITRE IV

LES NANOTECHNOLOGIES, LA PURIFICATION ET LE DESSALEMENT DES EAUX 45

4.1 Technologie de filtration par membranes	45
4.1.1 Les différents procédés de filtration membranaire	46
4.1.2 Choix et usages des procédés membranaires	48
4.2 Les procédés à membranes pour la purification et le dessalement de l'eau	50
4.3 Les membranes et les nanotechnologies	51

CHAPITRE V

LES NANOTUBES DE CARBONE : PROPRIÉTÉS, DÉFIS DE SYNTHÈSE, ET APPLICATIONS POUR LA PURIFICATION ET LE DESSALEMENT DE L'EAU..... 54

5.1 Les nanotubes de carbone	54
5.2 Classification des nanotubes de carbone :.....	56
5.3 Synthèse des nanotubes de carbone	58
5.3.1 La décharge d'arc électrique et l'ablation laser	60
5.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur	60
5.4 Défis de la synthèse des nanotubes de carbone.....	61
5.5 Propriétés des nanotubes de carbone	62
5.6 Efficacité des nanotubes de carbone pour la purification et le dessalement des eaux saumâtres et usées.....	64

DEUXIÈME PARTIE : MEMBRANES À BASE DE NANOTUBES DE CARBONE POUR LA PURIFICATION ET LE DESSALEMENT DES EAUX SAUMÂTRES : ASPECTS GÉNÉRAUX DE LA MISE EN ŒUVRE À LARGE ÉCHELLE

CHAPITRE VI

MEMBRANES À BASE DE NANOTUBES DE CARBONE POUR LA PURIFICATION ET LE DESSALEMENT DES EAUX SAUMÂTRES 67

6.1 Procédés de dessalement de l'eau	68
--	----

6.2	Composition des membranes de filtration	69
6.2	La fabrication des membranes à base de nanotubes de carbone	70
6.3.1	Membranes NTC verticalement alignés	70
6.3.2	Membranes mixtes à NTC	72

CHAPITRE VII

CONSIDÉRATIONS PRATIQUES		75
7.1	Capacité de séparation	75
7.2	La faisabilité opérationnelle.....	77
7.3	Coût des nanotubes de carbone	79
7.4	La possibilité de réutiliser les membranes de filtration	80
7.5	Aspects sanitaires et environnementaux	81

TROISIÈME PARTIE : EFFETS POTENTIELS DES NANOTUBES DE CARBONE SUR LA SANTÉ ET L'ENVIRONNEMENT

CHAPITRE VIII

EFFETS POTENTIELS DES NANOTUBES DE CARBONE SUR LA SANTÉ....		84
8.1	La toxicocinétique	84
8.1.1	L'absorption.....	85
8.1.2	La distribution.....	88
8.1.3	Le métabolisme	90
8.1.4	L'élimination (l'excrétion)	93
	Conclusion	94
8.2	Effets selon les catégories d'impacts	95
8.2.1	Toxicité systémique	95
8.2.2	Irritation des yeux	97
8.2.3	Effets sur la peau.....	99
8.2.4	Effets sur la reproduction et le développement des organes.....	101
8.2.5	Effets sur les organes	103

8.2.6	Génotoxicité.....	105
8.2.7	Effets sur le système immunitaire.....	106
8.2.8	Effets cancérigènes	108
8.2.9	Effets sur le système respiratoire	110
8.2.10	Effets sur la flore intestinale	113
	Conclusion	115
CHAPITRE IX		
	EFFETS DES NANOTUBES DE CARBONE SUR L'ENVIRONNEMENT	116
9.1	Effets selon les catégories d'impacts	117
9.1.1	Effets sur les plantes	117
9.1.2	Effets sur les organismes du sol.....	120
9.1.3	Effets sur les organismes aquatiques	121
	Conclusion	124
CHAPITRE X		
	DISCUSSION DE LA TOXICITÉ DES NANOTUBES DE CARBONE.....	125
10.1	La toxicité des NTC	125
10.1.1	Les résidus des catalyseurs métaux et autres impuretés	125
10.1.2	Agrégation et dispersion des nanotubes de carbone	126
10.1.3	La chimie de surface des nanotubes de carbone	128
10.1.4	Autres facteurs déterminants la toxicité des NTC	130
	CONCLUSION GÉNÉRALE.....	133
	BIBLIOGRAPHIE.....	137

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1.1	Catégories d'impacts des NTC sur la santé et l'environnement	28
3.1	Les générations du développement des nanotechnologies	41
3.2	Représentation schématique des nanotubes de carbone mono-parois, multi-parois ou contenant d'autres éléments	42
4.1	Représentation schématique des différents procédés de séparation membranaire par rapport à une échelle de taille des espèces susceptibles d'être présentes dans les eaux à traiter	47
5.1	Les différentes formes de base de carbone	56
5.2	L'enroulement du feuillet du graphène	57
5.3	Croissance des références de nanotubes de carbone pour la période de 2000-2010	62
6.1	Représentation schématique de l'approche générale de construction d'une membrane nanoporeuse à base de NTC....	72
6.2	Présentation schématique de (a)- Membrane NTC verticalement alignés et (b)- membrane NTC mixtes	73
7.1	Coupe d'une membrane de nanofiltration	81
8.1	Les mécanismes possibles des interactions des NTC avec la cellule	87
10.1	Les différents modes de fonctionnalisation des nanotubes de carbone	130

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
3.1	Relations entre la masse volumique, le diamètre, la concentration et l'aire de surface des nanoparticules	43
4.1	Principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaire	49
5.1	Les différentes configurations des nanotubes de carbone	58

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

NTC	Nanotubes de carbone
NTCf	Nanotubes de carbone fonctionnalisés
NTCnf	Nanotubes de carbone non-fonctionnalisés
MNTCva	Membrane à nanotubes de carbone verticalement alignés
MNTCm	Membrane à nanotubes de carbone mixtes
ONU	Organisation des Nations Unies
AAVS	American Anti-Vivisection Society
FAO	Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture
OMS	Organisation mondiale de la santé
ISO	International standardisation organisation (Organisation internationale de normalisation)
OCDE	Organisation de coopération et de développement économiques
ONA	Office nationale de l'assainissement – Algérie
OMD	Objectifs du Millénaire pour le développement
DDT	Dichloro-diphenyl-trichloroethane
OGM	Organisme génétiquement modifié

RÉSUMÉ

Assurer un accès fiable à des sources d'eaux propres et peu coûteuses est un enjeu mondial primordial. L'adoption de politiques viables et de stratégies d'intervention adaptées qui soient soucieuses de la contribution potentielle des meilleures technologies disponibles, constitue désormais une question incontournable chez les décideurs pour atténuer la pénurie en eau propre dans plusieurs régions du monde. Dans ce contexte, on observe, depuis quelques années que plusieurs firmes suggèrent, à travers le monde, de nouvelles stratégies d'intervention, dont le recours aux nanotechnologies et notamment dans le domaine de l'eau, aux nano-filtres. Or, les risques potentiels relatifs à cette technologie sont pour l'instant très peu évalués et ils le sont rarement dans le contexte d'un cadre d'analyse global, prenant en compte les différentes dimensions de cette question.

Ce mémoire de maîtrise vise donc à examiner l'usage des membranes à nanotubes de carbone pour la filtration des eaux usées et saumâtres, dans un contexte global d'application, à savoir dans le cadre d'efforts d'amélioration du système d'irrigation des cultures et de l'approvisionnement en eau potable de la population d'une région saharienne du Nord-Est du Sahara algérien (carte 1 p. 30). On observe dans cette région un phénomène rare d'apparition d'eaux résurgentes saumâtres, résultant de la mauvaise gestion des eaux souterraines, qui a conduit à la pollution de la nappe phréatique et à la détérioration de l'environnement naturel et urbain. Ce mémoire tente donc d'éclairer à la fois les apports potentiels de ces nanomembranes pour améliorer les conditions de traitement d'eaux brutes de mauvaise qualité et de filtration des eaux potables tout en tenant compte de leurs limites voire de leurs risques pour la santé et l'environnement tout en étant attentif au stade de développement de la technologie et aux enjeux socio-économiques.

Ce mémoire, centré sur l'analyse de la pertinence d'une éventuelle mise en application des membranes NTC à une large échelle a été mené dans une perspective écosanté, prenant en compte l'ensemble des aspects sanitaires et environnementaux. Ce travail s'appuie d'une part sur une synthèse des connaissances relatives aux conditions de ce milieu, synthèse éclairée par notre expérience terrain de plusieurs années, d'ingénieur agronome et de directeur de production dans une station de purification et de traitement des eaux. Il s'appuie d'autre part sur une revue de littérature sur les connaissances relatives à la synthèse des nanotubes de carbone, leur propriété et leur efficacité pour la filtration et le traitement des eaux saumâtres et usées et également les risques sanitaires et environnementaux liés à l'usage de ces technologies.

Mots clés: nanomembrane, nanotubes de carbone, MWCNT, SWCNT, toxicité, nanotoxicité, écotoxicité, nanotechnologie, santé, environnement, écosanté.

INTRODUCTION

«Il n'y a pas d'oreiller plus doux

qu'une conscience claire».

Proverbe français

Le monde a réussi, avant la fin de 2010, à atteindre l'une des cibles des objectifs du Millénaire pour le développement (OMD) consistant à réduire de moitié, avant l'échéance de 2015, le pourcentage de la population n'ayant pas accès à un approvisionnement en eau potable. Bien que plus de 89 % de la population mondiale ait actuellement accès à des sources améliorées d'eau potable (ONU, 2012a, p.4), le même rapport souligne que 783 millions de personnes n'ont toujours pas accès à une eau potable en quantité et en qualité suffisantes pour assurer leurs besoins de consommation, d'hygiène et d'usages divers. Et cela sans parler de l'accès à des services sanitaires de base pour des milliards de personnes qui demeurent toujours privées d'installations sanitaires (ONU, 2012b).

La pénurie ou du moins les faibles quantités d'eaux propres disponibles varient énormément selon les régions de la planète. Ainsi, seulement 61 % de la population de l'Afrique subsaharienne a accès à des sources améliorées d'eaux potables, alors que c'est le cas de 90 % de la population en Amérique latine et dans les Caraïbes, en Afrique du Nord et dans de grandes parties de l'Asie (ONU, 2012b). De plus, dans plusieurs des régions subsahariennes, les changements climatiques menacent une grande partie des ressources en eau propre. Aussi, au cours des dernières décennies, on observe une pollution des ressources hydrologiques sans précédent, imputée aux

activités humaines. En outre, le ruissèlement découlant des productions agricoles est souvent chargé de pesticides, d'engrais, et d'autres produits chimiques qui limitent davantage la disponibilité de l'eau propre facilement utilisable (Brame et al., 2011).

Le défi de l'approvisionnement en eau propre est en augmentation rapide compte tenu de la hausse croissante de la population mondiale qui dépassait les sept milliards au début 2012 et qui devrait dépasser les neuf milliards de personnes en 2050 (ONU, 2009, p. 1). Or, cela s'annonce particulièrement problématique dans certaines régions du monde, comme les régions semi-désertiques ou à la frontière des zones désertiques, où se font sentir de façon plus marquée encore les effets combinés des changements climatiques et de l'érosion accélérée de la biodiversité. À noter aussi que les prévisions de l'ONU en 2012 indiquent qu'en 2015, plus de 600 millions de personnes dans le monde n'auront toujours pas accès à une eau potable sûre, alors que les deux tiers de la population mondiale pourraient être exposés à des conditions de stress hydrique d'ici à 2025 (FAO, 2014, p. 1).

Devant l'ampleur des problèmes de pénurie en eau à l'échelle globale, certains intervenants des pays industrialisés estiment que le recours à de nouvelles technologies, dont la nanotechnologie, peut s'avérer être une stratégie gagnante. Depuis des années, les nanotechnologies semblent présenter des avantages évidents et les entreprises font miroiter des possibilités infinies susceptibles, prétendent-elles d'améliorer la vie de l'être humain et son environnement (VanGorder, 2008). Aussi, très rapidement, l'exploitation des nanotechnologies a été multipliée et diversifiée. Elle s'est traduite par la présence de cette technologie dans les différents domaines de l'industrie.

En fait, les nanotechnologies, en pleine expansion, offrent de nouveaux outils d'intervention permettant, semble-t-il, d'atténuer certains problèmes d'approvisionnement en eau propre. Néanmoins, le recours aux nanotechnologies

inquiète de nombreux scientifiques et environnementalistes compte tenu des risques potentiels de cette technologie pour la santé et l'environnement, et beaucoup de questions relatives à cette technologie sont encore en suspens.

Au cours des dernières années, on a pu observer d'impressionnants progrès en terme d'application des matériaux nanostructures, dans le domaine de traitement des eaux (Kar et al., 2012), notamment par le biais des nanotubes de carbone (NTC), des nanoparticules des oxydes des métaux (dioxyde de titane, oxyde de zinc, etc.), zéolites¹ et dendrimères².

Nous centrerons toutefois notre recherche sur les NTC compte tenu de leurs potentialités remarquables selon les développeurs des membranes de purification et de dessalement des eaux. Ainsi, Kar et al. en 2012, affirment que les propriétés qu'offrent les différents types de NTC aideront à fabriquer de nouvelles générations de membranes à haut flux³, assurant une sélectivité⁴ élevée. Elles permettent également un faible encrassement (hydrophile-hydrophobe et l'encrassement biologique⁵). Donc, les NTC pouvant surmonter les limites inhérentes au compromis entre le flux et la sélectivité des autres types de membranes de purification et de dessalement de l'eau. Nombre d'industriels, de chimistes et de physiciens estiment que les NTC offrent de meilleurs avantages pour un processus amélioré de séparation technique de purification et de dessalement des eaux. En outre, bien que les NTC

¹ Substance obtenue par synthèse, utilisée comme échangeur d'ions pour adoucir de l'eau. Le mot (zéolite) regroupe une famille de minéraux alumino-silicatés, calciques ou alcalins.

² Polymère obtenue par synthèse, résultant d'une combinaison de monomères, qui prend une forme de cœur à partir duquel s'étendent de multiples branches qui donnent lieu à leur tour à l'émergence de multiples autres branches et ainsi de suite.

³ Dans la filtration des liquides, le flux est la vitesse d'écoulement du liquide à filtrer à travers la membrane de filtration, ce qui est recherché en industrie de filtration des eaux pour des raisons économiques.

⁴ Une des propriétés de surface des nanotubes de carbone. Une propriété relative à la capacité de séparation et aux réactions de la surface des nanotubes de carbone avec les éléments chimiques.

⁵ Type d'encrassement causé par la fixation et la multiplication des bactéries sur les surfaces des membranes de séparation en formant des biofilms difficiles à enlever (Chesters, 2009).

soient encore assez dispendieux, Tejral et al. en 2009, estiment qu'en raison de leurs propriétés uniques, la production mondiale des NTC devrait augmenter à plusieurs millions de tonnes par an d'ici 2020. Il est également prévu par les mêmes auteurs que le prix des NTC fléchisse de façon très significative pour couler environ 8 \$ le kg, soit un prix environ 10000 fois moins cher que leur prix en 2009.

Dans ce contexte, il est à prévoir que l'industrie nanotechnologique fasse plus largement appel aux NTC, notamment pour produire des membranes plus efficaces, moins énergivores et moins chères pour la purification des eaux usées et saumâtres.

Bref, comme l'eau propre est l'un des piliers essentiels de la vie (un facteur déterminant de la santé des populations, et une nécessité au maintien des écosystèmes qui fournissent notre alimentation ainsi que d'autres biens et services essentiels), l'accès à l'eau propre est l'un des droits fondamentaux pour les populations. Néanmoins, assurer un accès fiable à des sources d'eau propres et peu coûteuses est un défi majeur pour certains gouvernements des pays du Sud qui sont très préoccupés de l'apport potentiel de ces nouvelles technologies qui toutefois soulèvent également des inquiétudes.

Structure du mémoire

Le premier chapitre, de la première partie de ce mémoire, aborde les orientations théoriques et méthodologiques mises en œuvre pour réaliser la recherche. Inspirées de l'approche écosanté, ces orientations théoriques inscrivent notre objet de recherche à la fois dans le cadre d'un examen global des nanotechnologies et à la fois dans le contexte géographique, socio-économique et sociopolitique particulier d'un éventuel recours aux nanofiltres à base de nanotubes de carbone pour un cas précis de problèmes d'eaux résurgentes dans une zone semi-désertique. Nous présentons également les orientations méthodologiques, les différents étapes suivies pour la

collecte et l'analyse des données recueillies dans les différents volets de la revue de littérature et les critères de choix des articles faisant l'objet d'analyses plus détaillées.

Le deuxième chapitre présente la problématique et l'état général du phénomène des eaux résurgentes. Il le fera en prenant appui sur la situation particulière d'une région du Sahara algérien, où nous sommes intervenus, pendant plusieurs années, au double titre de directeur de service de production dans une unité de filtration et de traitement des eaux et d'ingénieur agronome. Lors des discussions avec notre directrice de mémoire, Louise Vandelac, Professeure titulaire, au Département de sociologie et alors Directrice de l'Institut des sciences de l'environnement à l'Université du Québec à Montréal (UQÀM), et également chercheure au Québec, en France et à l'international, notamment au CINBIOSE, et au TITNT où elle est impliquée dans le domaine des nanotechnologies, nous a fortement incité à tirer profit de notre formation initiale et de notre expérience pour nous orienter vers ce domaine de recherche.

Dans un autre chapitre, ce mémoire aborde brièvement le vaste dossier des nanotechnologies, ses caractéristiques, ses principaux champs de développement et ses lignes de force afin de mettre en contexte les développements en matière de membranes à base de NTC. Nous ferons aussi brièvement état des connaissances relatives aux procédés à membranes en général pour bien mettre en contexte les apports et les limites des procédés à membranes de purification et de dessalement des eaux.

Nous présentons dans la deuxième partie de ce mémoire, les procédés à membranes utilisés actuellement pour le dessalement des eaux saumâtres qui constituent les procédés dans lesquels les membranes à base de NTC peuvent être intégrées en présentant la composition chimique des membranes conventionnelles. Nous présentons les types de membranes NTC, leur processus de fabrication, les défis de

leur fabrication industrielle à ce jour, ainsi que les différents aspects de leur mise en œuvre potentielle à grande échelle.

Nous examinerons ensuite dans la troisième partie de ce mémoire, les impacts potentiels des NTC sur la santé et l'environnement.

Bref, pour répondre à notre question spécifique portant sur l'utilisation potentielle des membranes à base de NTC, dans le domaine de la purification et du dessalement des eaux souterraines, usées et saumâtres, nous avons examiné l'ensemble des impacts potentiels sanitaires et environnementaux des membranes NTC en analysant les aspects pratiques de leur mise œuvre à large échelle afin de vérifier l'intérêt et les limites relatives à une telle transition technoscientifique. Le stade préliminaire de développement de cette technologie, qui n'en est pas encore au stade de production industrielle et de commercialisation et l'absence d'évaluation systématique des impacts pour la santé et l'environnement, ne permettent pas d'en faire une analyse socio-économique poussée pour la région d'El Oued, tel qu'initialement envisagé.

PREMIÈRE PARTIE

PROBLÉMATIQUE,

ORIENTATIONS THÉORIQUES ET MÉTHODOLOGIQUES

ET REVUE DE LITTÉRATURE

PROBLÉMATIQUE

En 2011, considérant que les nanotechnologies peuvent offrir d'importantes possibilités en matière de développement de produits et en matière d'applications innovantes dans les domaines de l'agriculture, de l'alimentation et du traitement des eaux, la FAO (Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture) et l'OMS (Organisation mondiale de la santé) notamment, ont convoqué une réunion d'experts intitulée «d'application des nanotechnologies dans les secteurs de l'alimentation et de l'agriculture: incidences possibles sur la sécurité alimentaire».

Ils souhaitent signaler que, dans un contexte de développement accéléré de ces technologies et d'investissement massif de la part de certains gouvernements, d'industriels et de scientifiques, il fallait examiner sans tarder les incidences de ces technologies sur la sécurité alimentaire. Le rapport de cette réunion incite à prendre conscience, à quel point l'alimentation et l'agriculture sont des sujets délicats et sensibles dans les domaines des nanosciences/nanotechnologies. Ils invitent ainsi à penser ces questions autrement pour éviter de répéter certaines erreurs passées et bien documentées (DDT, OGM... etc.), et à faire des nanosciences et des nanotechnologies non seulement, disent-ils, des succès scientifiques et commerciaux, mais aussi des réussites démocratiques (FAO/OMS, 2011).

Les applications des nanotechnologies se traduisent par la présence accrue des nanoparticules utilisées dans divers domaines : électronique, outils de diagnostic médical et thérapeutique, assainissement de l'environnement, matériaux de construction, cosmétiques, écrans solaires, amalgames dentaires, cellules photovoltaïques, peinture et revêtement, produits de soins personnels, production d'énergie et de conservation, capteurs environnementaux, filtration des eaux et de nombreuses autres applications importantes (Balbus et al., 2006).

Parallèlement aux potentialités que les nanotechnologies offrent pour l'amélioration des conditions de vie, de nombreux scientifiques et chercheurs ont lancé un cri d'alarme, au cours des dernières années sur les problèmes que les nanotechnologies peuvent causer à la santé et à l'environnement ainsi qu'au développement de cette technologie elle-même (VanGorder, 2008; Som et al., 2011; Beaudoin, Vandelac et Papilloud, 2013).

Ainsi, plusieurs études suscitent des inquiétudes et des travaux démontrent que certaines de ces particules peuvent franchir les barrières de protection de l'organisme pour s'accumuler dans plusieurs organes, principalement lorsque le sujet y est exposé par inhalation ou par ingestion (Shi Kam et Dai, 2005; Kaiser et al., 2008; Yaron et al., 2011). Par ailleurs, certaines incertitudes relatives aux risques constituent des questions difficiles qui probablement persisteront pendant des années, particulièrement les effets à long terme après une exposition aux nanoparticules et à leur absorption dans les organismes (bioaccumulation) (Som et al., 2011). Ces incertitudes portent sur une très grande variété des nanoparticules, alors que les catégories de substances, comme le nano-argent, le dioxyde de titane, l'oxyde de zinc, les NTC et d'autres, ne sont pas des catégories uniformes de substances, car leurs propriétés varient selon la taille, la pureté, la forme cristalline, la surface, la porosité et la densité alors que leurs surfaces peuvent être modifiées de nombreuses façons (Som et al., 2011).

Les risques relatifs aux nanotechnologies ne sont pas seulement des risques pour la santé et l'environnement, mais également des risques susceptibles de peser sur le succès même de cet ensemble prometteur de technologies (VanGorder, 2008; Alder et al., 2011; Beaudoin et al., 2013).

Balbus et al. en 2006 et ensuite la FAO et l'OMS en 2011, souhaitent ainsi signaler que si le public n'est pas convaincu que les nanotechnologies et les nanomatériaux

sont développés d'une manière qui identifie et qui minimise les risques pour la santé humaine et l'environnement, nous pouvons être pratiquement assurés d'un retour de bâton qui va retarder, réduire ou même empêcher la réalisation de bon nombre d'avantages potentiels de la nanotechnologie.

Alors, les défis et les objectifs d'aujourd'hui sont de bien maîtriser toute nouvelle technologie avant sa mise en application, et ce, en approfondissant la compréhension, mais aussi en identifiant et en atténuant ses risques potentiels et ses limites d'application au regard de la santé humaine, de l'environnement et des impacts socio-économiques.

Donc, les questions de notre recherche sont les suivantes:

Question générale: Les avancées de la nanotechnologie, notamment dans le domaine des membranes à base de NTC, peuvent-elles contribuer à résoudre ou du moins à atténuer les problèmes de pénurie en eau propre?

Question spécifique: Quels sont les avantages d'un procédé à membrane à base de NTC dans le traitement des eaux saumâtres et usées et quelles en sont les limites sanitaires, environnementales et socio-économiques?

CHAPITRE I

ORIENTATIONS THÉORIQUES ET MÉTHODOLOGIQUES

Sujet de recherche

Rappelons que dans ce mémoire, nous voulons développer un cadre d'analyse permettant d'évaluer les contributions potentielles de telles membranes à base de NTC pour l'amélioration du système d'irrigation et d'approvisionnement en eau potable et permettant d'en évaluer également les risques et les limites pour la santé et l'environnement.

Dans la mesure où les questions d'efficacité, de durabilité et de coûts socio-économiques, sanitaires et environnementaux sont fonction de la prise en compte de l'ensemble des dimensions d'un dossier, notre étude tentera d'inscrire l'usage d'une nanotechnologie dans un contexte global d'application. Cela permettra d'éclairer la pertinence de tels outils en regard de l'ensemble de leurs impacts potentiels, et d'examiner alors les conditions d'usages viables de telles membranes à base de NTC pour le traitement des eaux souterraines, usées et saumâtres.

Objectifs de la recherche

Cette recherche, menée dans le cadre d'une réflexion interdisciplinaire et intersectorielle relevant à la fois de la santé publique, des sciences de l'environnement et des enjeux socio-économiques, vise à identifier les conditions d'applications qui, au plan environnemental, socio-économique et sanitaire puissent être viables pour un nouveau champ technologique émergent, et en l'occurrence ici

celui des nanotechnologies, en ciblant particulièrement le dossier des filtres pour l'eau à base de nanotubes de carbone.

L'objectif général de ce travail est de tenter d'estimer à partir d'une lecture interdisciplinaire de ses enjeux et de ses impacts potentiels, dans quelle mesure cette technologie innovante, connaissant de rapides avancées, pourrait contribuer à résoudre ou du moins à atténuer certains problèmes de pénurie en eau propre dans certaines régions du monde.

Cette étude vise donc, pour ce faire, à dresser un portrait global des connaissances actuelles :

- 1- en identifiant et en analysant les recherches les plus significatives concernant l'utilisation des NTC pour le dessalement et la filtration des eaux saumâtres et usées;
- 2- en examinant, à partir d'un travail de synthèse et d'une analyse critique, les recherches les plus fiables sur les risques sanitaires et environnementaux potentiels de ces nanoparticules;
- 3- en analysant les différents aspects de la mise en œuvre à large échelle d'un procédé à membrane NTC en comparaison avec les autres procédés à membranes de traitement alternatifs disponibles.

1.1 Orientations théoriques

Notre travail mené dans une perspective écosanté visait à prendre en compte l'ensemble des aspects environnementaux, sanitaires et socio-économiques.

Cependant, pour bien comprendre ce dossier dans toute son ampleur, il importe de comprendre comment l'approche écosanté sert d'angle d'analyse privilégiée pour notre travail.

Approche écosanté

L'approche écosanté «reconnaît qu'il y a des liens inextricables entre les humains et leurs environnements biophysique, social et économique et que ces liens se répercutent sur la santé des individus.» (Mariano Bonet dans Rebel, 2003). Vivre en bonne santé exige en effet un environnement sain ou du moins exige de bénéficier des ressources d'écosystèmes relativement sains. L'approche écosystémique de la santé humaine (ou écosanté) est une approche transdisciplinaire qui participative et équitable remettre la santé et le bien-être humain au centre des préoccupations des chercheurs, des décideurs et des praticiens, à travers le maintien et l'amélioration de l'environnement, et cela de façon durable tout en prenant en considération les aspirations sociales, économiques et politiques des populations directement concernées.

L'approche écosanté, développée au fil des années 1980 à 2000 dans la foulée des travaux de la Commission mixte internationale (CMI), puis adoptée par différents groupes de recherches dans le monde pour confronter certains problèmes de santé et de bien-être humain à travers la création des programmes écosanté, dont celui créé en 1996 par le Centre de recherches pour le développement international (CRDI) (Lebel, 2003). Ce programme a généré des travaux en Amérique latine, en Afrique, au Proche-Orient et en Asie à travers l'installation de quelques 70 projets qui ont été développés dans une trentaine de pays (Idem). Cependant, l'UQÀM à travers le CINBIOSE et l'institut des sciences de l'environnement, qui ont accueilli la première rencontre internationale Écosanté ont largement contribué à systématiser et à diffuser cette approche et à confirmer son intérêt. Le forum international Écosystèmes et santé

humaine, tenu à Montréal, du 18 au 23 mai 2003, bénéficié du support de l'Organisation mondiale de la santé (OMS), du Programme des nations unies pour l'environnement (PNUE), la Fondation Ford, la Fondation des Nations unies (UNF), de l'Agence canadienne de développement international (ACDI), des ministères canadiens de la Santé et de l'Environnement, du ministère de la santé et des services sociaux du Québec, de l'UQAM et du Biodôme de Montréal. (Leroux, 2003).

Compte tenu de la complexité des interactions entre les différentes composantes des écosystèmes (êtres humains, végétaux, animaux, microorganismes, etc.), l'approche écosanté exige un véritable dialogue pluridisciplinaire permettant d'appréhender les différentes facettes des problématiques à l'étude. C'est ce que souligne d'ailleurs le rapport Bruntlund à propos de la protection de l'environnement : «pour pouvoir anticiper et prévenir la dégradation de l'environnement, il faudra tenir compte des dimensions écologiques des politiques en même temps que des dimensions économiques, commerciales, énergétiques, agricoles et autres». Louise Vandélaç souligne de son côté la nécessité d'élargir l'approche écosanté pour mettre le bien-être des humains et des écosystèmes au cœur des politiques publiques :

«[...] la situation apparaît propice pour ouvrir des chantiers de réflexion interdisciplinaire, centrés sur la préservation de la régénération des êtres, des populations et des milieux de vie, conduisant à intervenir de façon structurelle sur l'articulation des questions de santé, d'environnement et de gouvernance et cela, en amont des problèmes» (Vandélaç, 2008 :12).

Dans ce mémoire, nous avons donc choisi, pour appréhender ce domaine très complexe, marqué par une évolution extrêmement rapide de la technologie, de développer un cadre d'analyse permettant d'évaluer, avec le plus de justesse et de finesse possible, les contributions potentielles de telles membranes à base de NTC pour l'amélioration du système d'irrigation et d'approvisionnement en eau potable et permettant d'en évaluer à la fois les bienfaits, les risques et les limites pour la santé et

l'environnement. Nous voulons ainsi tenter de vérifier si cette technologie pourrait contribuer à assurer une alternative efficace et durable à la question de la pénurie d'eau propre dans une région semi désertique d'eaux souterraines, saumâtres lesquelles sont également contaminées par des eaux usées.

1.2 Orientations méthodologiques

Pour mener notre revue de littérature permettant d'ébaucher l'état des connaissances, nous avons d'abord fait une vaste et systématique recension de la littérature scientifique à travers les bases de données des publications scientifiques : Web of Knowledge, Medline, Scopus, Toxline, Environmental Sciences & Pollution Management et ProQuest Dissertations and Thèses, sur la période allant du début des années 2000 à l'année 2013 incluse.

Pour consulter des bases de données universitaires et publiques, nous avons utilisé un ensemble de mots-clés en français et en anglais dont : membrane, nanomembrane, nanofiltre, nanotubes de carbone, toxicité, effet toxique, impact, risque, nanotoxicité, écotoxicité, santé, environnement, nanotechnologie, etc. Les combinaisons des mots-clés sont faites bien sûr selon le sens recherché, dont à titre d'exemple; nanotube de carbone/toxicité/santé; nanotoxicité/environnement; effet toxique/nanomembrane, etc.

Cette première recension de la littérature nous a permis d'identifier 441 articles. Un très grand nombre de ces articles, toutefois, ne portait que sur un élément de notre recherche et s'avérait donc, dans les faits, bien peu pertinents. Nous avons donc opéré une première sélection sur la base de l'analyse des résumés de ces articles pour ne conserver, pour notre analyse finale, que 78 articles portant spécifiquement sur notre

objet, à savoir les membranes à nanotubes de carbone utilisés pour des eaux saumâtres, ainsi que les impacts sur la santé et l'environnement de ces membranes.

Il convient ici de noter que les matériaux de la recherche documentaire, soit pour notre revue de littérature ou pour les articles faisant l'objet d'une analyse spécifique plus détaillée, ont été évalués pour leur qualité. Il s'agissait alors d'examiner leur validité interne, leur validité externe (la précision et la mesure dans laquelle il est possible de généraliser les résultats de l'étude), la pertinence de l'analyse des données et la qualité de la présentation (Petticrew et Roberts, 2006) ainsi que de leur puissance explicative par rapport aux objectifs de notre travail (Contandriopoulos et al., 2005). C'est ainsi que nous avons retenu parmi les articles portant sur les membranes à nanotubes de carbone pour la purification et le dessalement des eaux, une trentaine d'articles. Pour examiner les effets potentiels des nanotubes de carbone sur la santé et l'environnement, nous avons d'abord analysé attentivement les résumés pour vérifier la pertinence de l'objet d'étude de ces articles par rapport à notre mémoire. Cette première étape, nous a permis de retenir 47 articles qui ont été ensuite répartis sur les différentes catégories d'impacts étudiés, à savoir: toxicité systémique, irritation des yeux, effets sur la peau, effets sur la reproduction, effets sur les organes, génotoxicité, effets sur le système immunitaire, effets cancérigènes, effets sur le système neurologique, effets sur le système respiratoire, effets sur la flore intestinale, effets sur les plantes, effets sur les organismes du sol et effets sur les organismes aquatiques.

C'est à partir de cette sélection d'articles, que nous avons tenté de cerner les éléments essentiels pouvant contribuer à soutenir la validité de notre travail et à appuyer son caractère généralisable.

Ainsi, pour étudier les effets sur la santé et l'environnement de ces membranes à partir de ces articles scientifiques, qui sont en majorité des études expérimentales en

toxicologie, nous avons examiné attentivement les articles sélectionnés pour tenter de vérifier la rigueur de l'argumentation tout en tentant de voir dans quelle mesure les auteurs ont réussi à démontrer ce qu'ils prétendaient avoir démontré. Comme nous avons une formation d'ingénieur agronome et que nous ne sommes pas spécialisé en toxicologie, il est possible que certaines subtilités nous aient échappées, mais pour éviter de laisser une trop grande place à l'interprétation, dans un domaine où nous ne sommes pas spécialiste, nous avons tenté de dégager les arguments les plus significatifs, en faisant dialoguer les auteurs les uns avec les autres, et nous les avons abondamment cités pour éviter d'éventuelles mésinterprétations.

Revue de littérature

Compte tenu des nombreux objets étudiés dans ce mémoire, notre revue de littérature comporte plusieurs volets; le premier porte sur ce qui nous a incité à amorcer ce mémoire à savoir le phénomène de pénurie en eau en zone désertique résultant du phénomène de la remontée des eaux dans une ville saharienne en Algérie. Un autre volet porte sur les nanotechnologies, leurs caractéristiques, leurs principaux champs de développement et leurs lignes de force afin de mettre en contexte les développements en matière de membranes à base de nanotube de carbone (NTC). Une troisième partie porte sur les membranes NTC et les différents procédés à membranes alternatifs disponibles actuellement pour la purification et le dessalement des eaux. Une quatrième partie traite des aspects santé et environnement relatifs aux nanotubes de carbone.

Aspects généraux de la mise en œuvre à large échelle des membranes NTC

En raison des difficultés techniques de préparation des membranes NTC⁶, le travail de recherche et de développement, visant à intégrer cette technologie innovante dans les systèmes de purification et de dessalement des eaux, est encore en cours pour une exploitation à grande échelle et à des fins commerciales.

Par conséquent, notre contribution à ce dossier, dans ce mémoire, est d'éclairer et d'expliquer dans la deuxième partie du mémoire, les différents aspects entourant sa mise en œuvre potentielle à l'échelle industrielle, et d'aider ainsi à décrire et à entrevoir les potentielles orientations et applications futures des NTC dans ce domaine en tenant compte bien sûr des limites sanitaires, environnementales et socio-économiques de leur mise en application.

Comme nous l'avons déjà évoqué, nous présentons dans la deuxième partie de ce mémoire, les procédés à membranes utilisés actuellement pour la purification et le dessalement des eaux saumâtres, qui constituent les procédés dans lesquels les membranes NTC, pourraient être intégrées. Nous présentons aussi la composition chimique des membranes conventionnelles, les types des membranes NTC, les défis de leur fabrication pour leur exploitation à grande échelle à ce jour. Cela, pour enfin, présenter et expliquer les différentes considérations pratiques de la mise en œuvre potentielle d'un procédé à membrane NTC.

Impacts sur la santé et l'environnement

Comme la nanotechnologie en général est un domaine relativement nouveau, connaissant des développements rapides et de larges applications, les connaissances liées aux impacts de l'utilisation des membranes NTC sur la santé humaine et sur

⁶ Plus de détails dans le premier chapitre de la deuxième partie de ce mémoire.

l'environnement sont encore très limitées. Donc, pour tenter de réduire la zone d'incertitude de l'utilisation sécuritaire de ces membranes NTC vis-à-vis de la santé humaine et de l'environnement, il importe d'examiner les études existantes faites sur les impacts potentiels sur la santé et de l'environnement, de ces nanoparticules qui seraient impliquées dans la fabrication des membranes de filtration et de dessalement des eaux saumâtres et usées. Nous avons choisi de nous concentrer sur les NTC compte tenu, selon les développeurs des membranes de purification et de dessalement des eaux, de leurs potentialités prétendument remarquables, les propriétés des différents types de NTC, pouvant semble-t-il aider à fabriquer de nouvelles générations de membranes plus efficaces, moins chères et moins énergivores (Kar et al., 2012).

Dans ce contexte, la revue de littérature scientifique a mis en évidence un riche éventail d'informations sur les impacts négatifs potentiels des NTC sur la santé et sur l'environnement. Force toutefois est de constater que la recherche sur les différents types de NTC a donné à l'aveugle un trésor de découvertes et d'avancements qui se traduisent par les diverses applications des NTC sans nécessairement tenir compte des impacts négatifs potentiels sur la santé et l'environnement.

Une partie de notre travail est de faire un examen des impacts potentiels des NTC sur la santé et l'environnement, ce qui, essentiel pour ce mémoire, devrait l'être tout autant pour l'évaluation et l'exploitation de ces NTC dans d'autres domaines. Cet examen de la littérature, faisant l'état le plus complet possible des connaissances actuelles les plus pertinentes, a permis d'identifier les différentes catégories d'impacts sur la santé et l'environnement des membranes aux nanotubes de carbone. Nous visions ainsi à répondre à nos questions de recherche, à savoir si les NTC pourraient contribuer à résoudre ou du moins à atténuer les problèmes de pénurie en eau propre. Quels sont alors les avantages d'un procédé à membrane à base de NTC dans le

traitement des eaux saumâtres et usées et quelles en sont les limites sanitaires, environnementales et socio-économiques, voire les effets négatifs?

L'approche analytique

En ce qui concerne les effets nocifs potentiels des NTC sur la santé et l'environnement, notre analyse a été élaborée principalement sur la base de documents et d'articles résultant des études expérimentales publiées à partir du début des années 2000. On observe un intérêt croissant pour le sujet au cours de cette période et surtout un nombre accru de publications au cours des dix dernières années.

Toutefois, l'absence significative de publications, thèses et mémoires avant le début des années 2000, s'explique par le fait que les études des effets des NTC sur la santé humaine étaient encore très embryonnaires à cette époque, alors que les impacts sur l'environnement étaient quasiment inexplorés (Flahaut, 2007). La plupart des chercheurs qui ont fait des travaux sur les NTC à l'époque s'intéressaient à la découverte des caractéristiques des NTC, à leur exploitation et à leur utilité.

Comme l'analyse des données devrait être guidée par les objectifs de recherche, nous avons privilégié un travail de synthèse et d'analyse critique, ce qui nous a permis d'élaborer une explication optimale et de faire émerger des catégories de synthèse favorisant la production de nouvelles connaissances tout en répondant à nos questions de recherche.

Les catégories d'impacts pour l'examen des impacts potentiels des NTC sur la santé et l'environnement.

Pour examiner la toxicité potentielle des NTC, nous avons retenu les catégories d'impacts des NTC (figure 1) en prenant en compte les effets que les NTC peuvent produire à partir de toutes sortes d'expositions et de tout type de NTC. Cela, afin de

couvrir les différents paramètres de recherches pris par les chercheurs, de différents domaines de spécialités et de différentes orientations.

Catégories d'impacts sur la santé

1- Toxicité systémique

La toxicité est un terme général utilisé pour indiquer les effets néfastes produits par une substance toxique. Lorsqu'il est administré à un organisme vivant⁷, cette substance provoque des effets nocifs, soit par accident ou soit intentionnellement (Hodgson, 2010).

En fait, on parle de la toxicité locale d'une substance, lorsque cette substance provoque une réaction au point de contact avec l'organisme. Tandis que dans la toxicité systémique, la substance passe par la circulation sanguine et s'achemine vers l'organe et/ou les organes cibles pour exercer son effet (Viau et Tardif, 2003). Chez l'être humain et chez les animaux, selon le mécanisme biochimique spécifique de l'action de la substance toxique, cette dernière peut avoir des effets très répandus dans tout le corps, ou des effets qui peuvent causer un changement très limité dans le fonctionnement physiologique dans une région, dans un organe particulier (foie, reins, poumons, etc.) ou dans plus d'un organe à la fois dans le corps (Santé Canada, 2008).

De façon générale, on distingue deux principaux types de la toxicité systémique : 1) toxicité aiguë : apparaît rapidement et immédiatement après une prise unique de la substance toxique, ou à court terme après la prise de plusieurs doses rapprochées, 2)

⁷ Terme utilisé dans un sens large. Il peut s'agir de différentes espèces : être humain, espèces animales ou végétales, voire de cellules en cultures.

toxicité chronique : apparaît retardement à la suite d'une administration répétée de la substance toxique, sur le long terme (des jours à des années) (Aiache et al., 2008).

Parmi les protocoles⁸ utilisés pour tester la toxicité systémique : Test n°452 : Études de toxicité chronique (2009); Test n°452 : Toxicité aiguë par inhalation (2009); Test n°425 : Toxicité orale aiguë : procédé *Up-and-Down* (2008), etc. (OCDE, 2013).

2- Irritation des yeux et irritation de la peau (irritation oculaire et irritation cutanée)

Les essais d'irritation oculaire et d'irritation cutanée sont des paramètres clés pour l'évaluation des substances et produits chimiques purs ou en mélange. Généralement, ces essais sont utilisés pour l'évaluation des produits cosmétiques et les produits de lessivage. Le test dit de Draize⁹ d'irritation cutanée et d'irritation oculaire *in vivo* servent à déterminer si les substances qui risquent d'entrer en contact avec l'œil ou la peau peuvent causer une irritation ou des lésions. Après les rumeurs soulevées par l'application de ce test depuis les années 40, différents protocoles *in vitro* sont adoptés dont le Protocole OCDE - Essai n° 439 : La méthode d'essai sur œil de poulet isolé (OPI) adoptée en 2009 et mise à jour en 2013; Protocole OCDE - Essai n° 438 : Irritation cutanée *in vitro* - Essai sur épiderme humain reconstitué (2010); Protocole OCDE - Essai n° 405 : Effet irritant/corrosif aigu sur les yeux (2012), etc. Cependant, l'OCDE recommande l'utilisation en combinaison de plusieurs méthodes *in vitro* pour remplacer le Test Draize (OCDE, 2013).

⁸ Tous les protocoles cités dans les différentes catégories d'impacts, sont des protocoles généraux utilisés pour les tests de toxicité des produits chimiques en général dont les produits nano.

⁹ Les tests Draize ont été développés en 1944 par le scientifique John H. Draize à l'Agence américaine des produits alimentaires et médicamenteux (Food and Drug Administration (FDA)). Le lapin est l'animal modèle dans ces essais, cependant, d'autres espèces animales sont également utilisées dans ces essais dont le chien (AAVS, 2007).

3- Effets sur la reproduction et le développement des organes

Les tests sur la reproduction et le développement des organes sont parmi les plus importants des tests à faire sur les activités biologiques. Par conséquent, avec le développement rapide des nanotechnologies et leurs applications diverses, il importe d'évaluer la toxicité de certains nanomatériaux dont les NTC dans plus d'un organisme modèle, et d'autres études évaluant en particulier, la toxicité chez les femmes doivent être menées (Philbrook et al., 2011).

Déférents protocoles sont adoptés pour tester la reproduction chez certaines espèces d'animaux : le Protocole OCDE - Essai n° 229 : Essai à court terme de reproduction des poissons (2012); Protocole OCDE - Essai n° 211 : Test de reproduction de *Daphnia magna* (2008); Essai n° 206: Oiseaux, essai de reproduction (1984), etc. (OCDE, 2013).

4- Effets sur les organes

Comme les nanotubes de carbone sont actuellement parmi les nanoparticules avec un grand potentiel pour les utilisations biomédicales, les évaluations toxicologiques sur les déférents organes sont nécessaires pour une application sécuritaire (Jos et al., 2008). Donc, en plus de l'évaluation des effets de ces nanomatériaux sur le développement des organes, leurs effets potentiels sur les fonctions des organes vitaux (pancréas, foie, reins, cerveau, etc.) et leur accumulation dans ces organes à long terme, semble absolument nécessaire pour une application saine et sécuritaire.

En plus des examens pathologiques et les analyses biochimiques, les observations histologiques sont aussi utilisés pour l'évaluation des effets des NTC sur les organes et leur fonction, et parmi les protocoles utilisés : Protocole OCDE – Test n°414 : étude de la toxicité pour le développement prénatal.

5- Génotoxicité

Un agent est qualifié génotoxique lorsqu'il est capable, directement ou indirectement, d'altérer l'ADN en causant des lésions primaires à l'ADN, des mutations géniques ou/et des altérations chromosomiques (Angélique, 2008).

Parmi les protocoles utilisés pour l'évaluation de la génotoxicité des nanoparticules et nanomatériaux : les Protocoles OCDE – Test n°480: la toxicité génétique: *Saccharomyces cerevisiae*, essai de mutation génique (1986); Test n°478 : Essai de mutation létale dominante chez le rongeur (1984) et le Test n°485: la toxicité génétique: Essai de translocation héréditaire chez la souris (1987).

6- Effets sur le système immunitaire

Plusieurs études ont montré que les NTC peuvent être facilement récupérés dans le sang et piégés dans plusieurs organes dont la rate, le foie, les reins, etc. (Yang et al., 2008; Jos et al., 2008; Tabaran et al., 2010). Par conséquent, le système immunitaire pourrait être affecté par les NTC (Deng et al., 2009). Les études de la toxicité des NTC pour le système immunitaire concernent principalement les organes immunitaires comme la rate en faisant des examens histopathologiques, en examinant l'activité phagocytaire (Deng et al., 2009; Cheng et al., 2009), ainsi que les réponses immunitaires (Koyama et al., 2009), etc.

7- Effets cancérigènes

Compte tenu des liens étroits entre l'apparition des masses inflammatoires, les mutations et les lésions précancéreuses, les nanotubes de carbone pourraient induire des cancers. Par conséquent, des recherches évaluant ces risques potentiels sont

nécessaires dans le but de contribuer à limiter le cercle d'incertitudes d'applications sécuritaires de ces nanotubes de carbone (Muller et al., 2008).

Parmi les protocoles d'essais d'évaluation de ces risques potentiels, on trouve les études combinées de toxicité chronique et de cancérogenèse, utilisées pour évaluer surtout les produits pharmaceutiques : les Protocoles OCDE – Test n°453 : études combinées toxicité chroniques/cancérogenèse et Test n°451 : Études de cancérogénicité (2009).

8- Effets sur le système neurologique

Bien que l'exploitation des propriétés exceptionnelles des NTC s'élargissent de plus en plus en neurobiologie, les NTC ont été signalés comme pouvant perturber la fonction neuronale normale et ils sont suspectés s'accumuler pour causer des dommages au cerveau (Meng et al., 2012). Les chercheurs associent la neurotoxicité des NTC à plusieurs facteurs, à savoir : le degré d'agglomération (Belyanskaya et al., 2009); la fonctionnalisation des NTC (Zhang et al., 2011); la présence d'impuretés (Meng et al., 2012), etc.

Déférents protocoles sont adoptés pour les expériences de neurotoxicité. Citons: les Protocoles OCDE – Test n°426: Étude de neurotoxicité développementale (2007) et Test n°424 : Étude de neurotoxicité chez les rongeurs (1997).

9- Effets sur le système respiratoire

Au sujet de la toxicité pulmonaire des NTC, les différentes expériences démontrent que cela dépend principalement du type des NTC utilisés pour chaque examen en sachant que les propriétés physiques des NTC influencent leurs activités toxiques (Horie et al., 2012).

Parmi les protocoles utilisés pour l'évaluation des effets sur le système respiratoire, nous citons les protocoles OCDE suivants : Test n°403 : Toxicité aiguë par inhalation (2009); Test n°413 : Toxicité subaiguë par inhalation: étude sur 28 jours (2009) et Toxicité sub-chronique par inhalation: étude sur 90 jours (2009).

Catégories d'impacts sur l'environnement

1. Effets sur les plantes et sur les organismes du sol

Dans la gestion des eaux usées, les boues d'épuration constituent un élément très important (Brar et al., 2010). Bien que l'utilisation des boues d'épuration en agriculture soit limitée à cause de la présence de polluants organiques et inorganiques, leur production est néanmoins en augmentation constante. (Oleszczuk et al., 2010).

Dans un procédé de traitement à base de NTC, la présence de ces nanomatériaux dans les boues d'épuration, pourraient constituer un risque sur les organismes vivants dont les plantes et les organismes du sol. Par conséquent, des mesures assurant leur traitement, rejet, enfouissement et surtout leur utilisation sécurisée en agriculture sont une nécessité incontournable. Dans ce contexte, un des éléments importants à traiter porte sur l'évaluation des effets des NTC sur les plantes et sur les organismes du sol.

Parmi les protocoles utilisés dans l'évaluation des risques des produits et substances chimiques sur les plantes, nous trouvons les protocoles OCDE Test n°227 : Essai sur plante terrestre : essai de vigueur végétative (2006), et Test n°208 : Essai sur plante terrestre : essai d'émergence de plantules et de croissance de plantules.

Concernant les organismes du sol, nous trouvons : Test n°317 : Bioaccumulation chez les oligochètes terrestres (2010); Test n°216 : micro-organismes du sol : essai de

transformation de l'azote (2000), et Test n°217 : micro-organismes du sol : essai de transformation du carbone (2000).

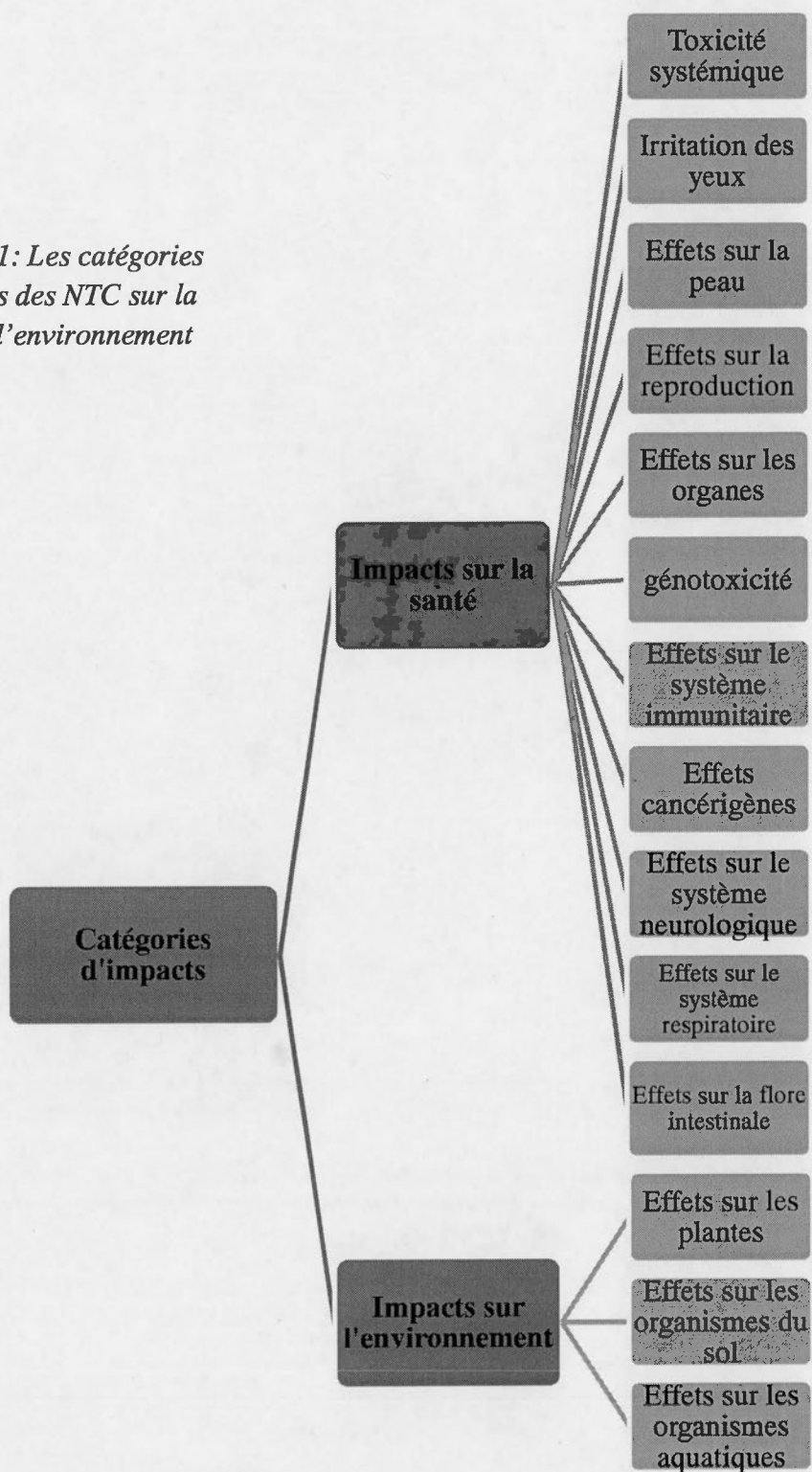
2. Effets sur les organismes aquatiques

L'un des problèmes attendus dans les installations de traitement des eaux est la perte des supports des adsorbants à partir des filtres après une utilisation répétée (Upadhyayula et al., 2009). Ainsi d'autres accidents pourraient causer la libération des NTC dans l'environnement terrestre et/ou aquatique qui entoure les conditions et les lieux d'installation des infrastructures du traitement des eaux.

L'évaluation des effets des NTC sur les organismes aquatiques est donc essentielle pour cerner le problème des risques potentiels de ces nanomatériaux sur nos écosystèmes.

Parmi les protocoles OCDE utilisés pour ces expériences, Test n°211 : Essai de reproduction de *Daphnia magna* (2012); Test n°234 : essai de développement sexuel des poissons (2011); Test n°215 : Poisson, essai sur la croissance des juvéniles (2000), et Test n° 236 : Poisson, essai de toxicité aiguë au stade embryonnaire (2013).

Figure 1.1: Les catégories d'impacts des NTC sur la santé et l'environnement



CHAPITRE II

LE PHÉNOMÈNE DES EAUX RÉSURGENTES DANS LA RÉGION D'EL OUED EN ALGÉRIE

La pauvreté en eau à l'échelle mondiale, est beaucoup plus d'ordre qualitatif que quantitatif. Ces déficits en eau dépendent de plusieurs facteurs, dont principalement, la détérioration naturelle, anthropique ou mixte de la qualité des eaux. La mauvaise gestion des ressources en eaux, l'ignorance et l'insuffisance de la mise en place des mesures appropriées pour préserver ces ressources, conduit habituellement à des situations plus complexes et souvent tragiques.

C'est un cas de figure très particulier de pénurie en eau qui nous a incité à amorcer ce mémoire. Il résulte du phénomène de la remontée des eaux qui est un phénomène rare en désert et qui mérite une intervention importante et efficace.

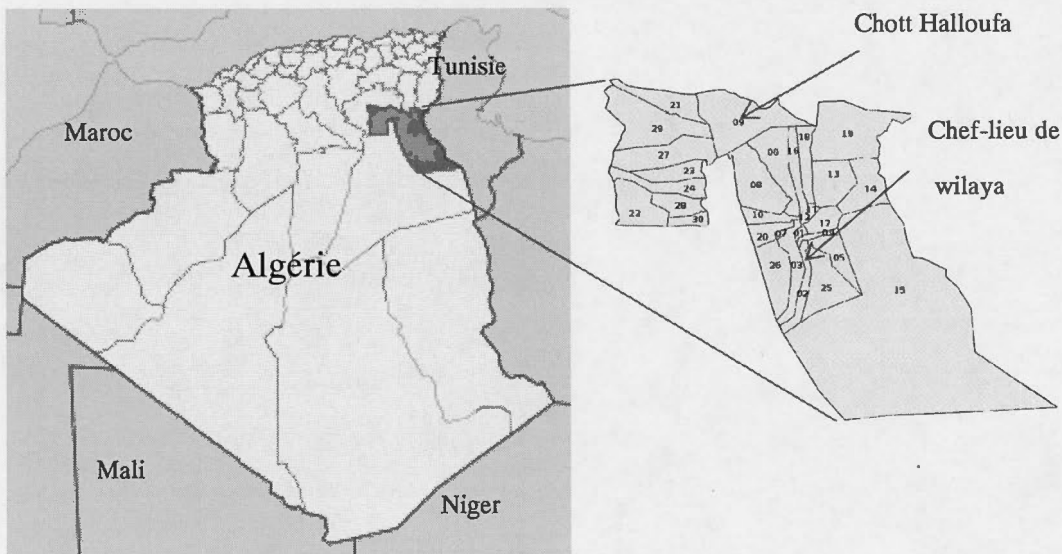
2.1 Localisation géographique de la région d'El Oued

La région d'El Oued, s'appelle aussi « Oued Souf ». La ville d'El Oued est le chef-lieu de wilaya¹⁰, surnommée « la ville aux mille coupes ». Elle se trouve à 620 km au sud-est d'Alger.

El Oued (en arabe) veut dire fleuve en français. Le nom traduit la richesse de la région en eau bien que ce fleuve soit souterrain. Cette région qui occupe une superficie de 44586,80 km² où vivent 646 000 habitants (Andi, 2009), se situe au sud-est de l'Algérie, délimitée par les wilayas de Tébessa et Khenchla au nord, par la

¹⁰ Wilaya : Division administrative en Algérie. L'Algérie compte 48 wilayas, dont la wilaya d'El Oued porte le numéro 39.

wilaya de Biskra à l'ouest et au nord-ouest, par la wilaya d'Ouargla au sud et au sud-ouest et par la Tunisie à l'est. La région est limitée par les coordonnées Lambert suivantes : $X = 275\ 200/322\ 000$ • $Y = 3665\ 000 / 3743\ 000$ (Khechana et al., 2010).



Cartel : La région d'El Oued en Algérie

2.2 Phénomène de la remontée des eaux dans la région d'El Oued

La région d'El Oued a été depuis quelques décennies, grâce, notamment à la disponibilité de ses richesses en eaux souterraines, un pôle important de développement agricole au plan national. Ses activités agricoles sont en effet considérées parmi les principales sources économiques de la région, entre autres, la culture de palmiers dattiers (phéniciculture), qui domine celle des arbres fruitiers, et

de façon secondaire les cultures maraichères et fourragères qui poussent sous leur ombre.

Suivant un système arboricole traditionnel, les agriculteurs de la région plantent, depuis longtemps leurs palmiers dans des Ghouts¹¹ creusés en forme d'entonnoirs, afin que les palmiers s'alimentent directement à la nappe phréatique (schéma1, 2, photo1 et 2). Ils les protègent ensuite contre l'envahissement du sable par les feuilles de palmier semi-enterrées dans des dunes de sable bâties tout autour des Ghouts (Remini, 2006).

Cette région repose sur trois importantes nappes d'eau souterraine: la nappe phréatique, la nappe du Complexe terminal (CT) et la nappe du Continental intercalaire (CI). Le phénomène de la remontée des eaux touche un territoire de 3000 km² de surface, où vivent plus de 500 000 habitants dans 18 des 32 communes de la wilaya (Meziani et al., 2011). Cette région connaissait, avant les années 80, grâce aux systèmes d'irrigations traditionnels, un relatif équilibre hydraulique de la nappe phréatique (Meziani et al., 2011). Cependant, l'accroissement rapide de la population, le développement du secteur agricole dans la région et l'augmentation des besoins en eau ont conduit à multiplier les forages profonds pour intensifier l'exploitation des nappes CT et CI provoquant ainsi la hausse du niveau de la nappe phréatique et l'apparition du phénomène des eaux résurgentes saumâtres (Remini, 2006; Meziani et al., 2011).

¹¹ Ghout : une nomination locale de la surface creusée dans du sable, dans laquelle on plante les palmiers afin qu'ils puissent s'alimenter directement à la nappe phréatique. (Schémas 1, 2, photos 1 et 2)

2.3 La complexité des problèmes posés par ce phénomène

L'absence presque totale des réseaux d'assainissement¹² dans la plupart des zones urbaines à cause de l'absence d'exutoire et surtout à cause de l'insuffisance des mesures d'intervention des autorités responsables locales ont conduit à la pollution de la nappe phréatique, aux inondations de la palmeraie (Ghouts), à l'apparition des maladies liées aux eaux stagnantes et à un certain nombre de noyades d'enfants, surtout pendant les périodes chaudes. Or, ces éléments ont un impact considérable non seulement sur l'agriculture, mais également sur la qualité de vie, la santé et l'environnement de cet environnement urbain (Remini, 2006).

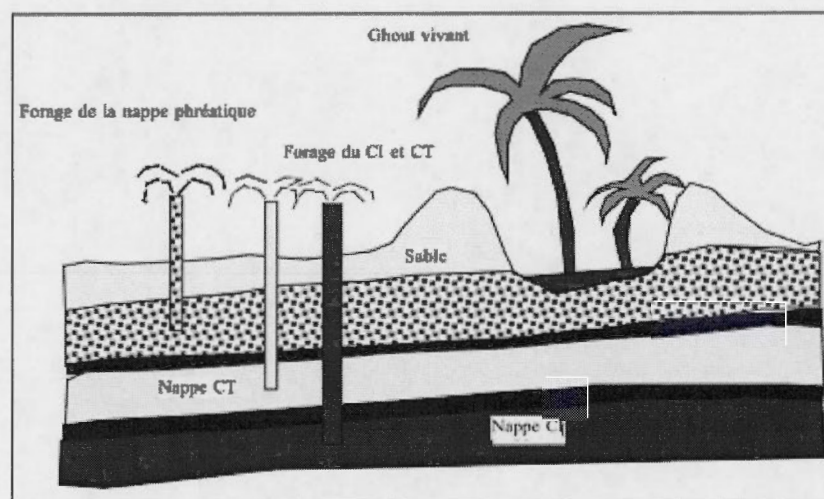


Schéma 1 : Ghout vivant (Remini 2006)

¹² En 2005, l'assainissement des eaux usées de la ville d'El Oued ne représentait que 4,6 % des rejets totaux, et les pertes estimées du réseau s'élevaient à 36 % entre les forages et les réservoirs de stockage (Ballais, 2005).

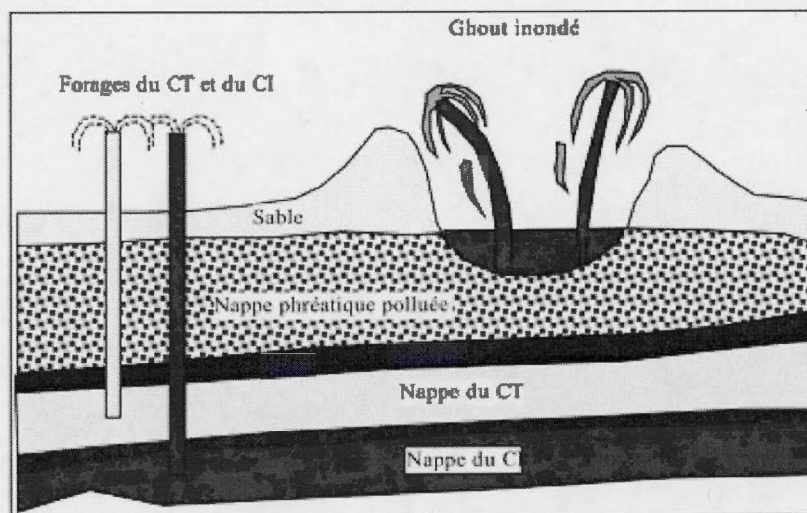
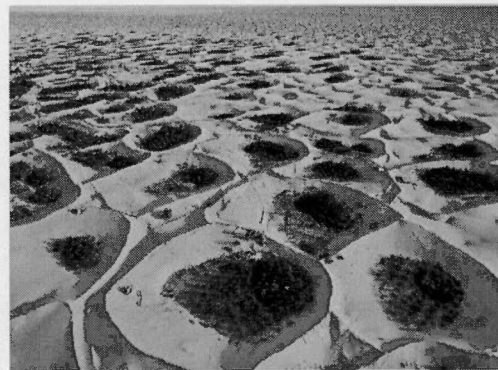


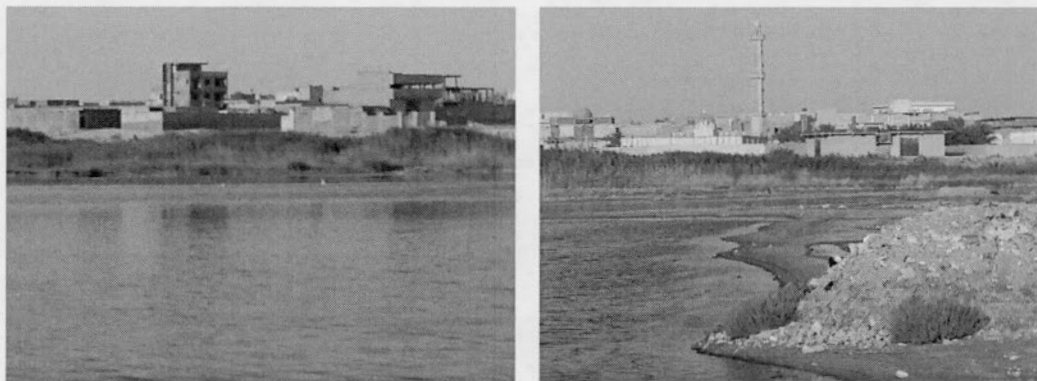
Schéma 2 : Ghout inondé (Remini 2006)

CT : Nappe du Complexe Terminal

CI : Nappe Continentale Intercalaire



Photos 1 et 2 : La culture des palmiers dans la région d'El Oued (Ghouts)



Photos 3 et 4 : Le phénomène des eaux résurgentes dans les zones urbaines dans la région d'El Oued (juillet 2013)

Devant l'ampleur croissante des impacts néfastes de ce problème complexe sur les différents aspects de la vie, et après une visite officielle du Président de la République à la région, à la fin de 2005, une importante enveloppe d'argent a été destinée à l'installation d'un mégaprojet d'intervention mis en place après une étude approfondie du projet. Une étude faite par le ministère des Ressources en eau, en collaboration avec un groupe d'experts de différents domaines de spécialités (Khechana et al., 2010), a permis d'installer quatre stations de traitement des eaux usées, alimentées par 55 stations de pompage des eaux installées dans 12 communes. Ce projet exigeait également de procéder à 51 forages, d'installer 742 km de réseau collectif, ainsi qu'un autre réseau de pompage des eaux de la nappe phréatique en espérant ainsi atténuer la progression du phénomène de la remontée des eaux et cela surtout dans les zones urbaines (ONA, s.d.). Une grande partie des eaux usées, destinées normalement aux stations de traitement, sont collectées sans traitement dans

une station centrale et rejetées par pompage dans un marais naturel voisin (Chott Halloufa) situé à 70 km au nord du chef-lieu de Wilaya (Khechana et al., 2011).

Bref, cette infrastructure mise en service en 2010 pour assurer la récupération, le traitement et le recyclage des eaux usées et des surplus d'eaux en surface, a offert de grands espoirs de limiter les inondations provoquées par les eaux résurgentes. Cette nouvelle installation a également laissé croire qu'il serait alors possible d'exploiter encore plus de surfaces de terres, surtout pour les cultures irriguées c'est-à-dire les grandes cultures et les cultures maraichères. Cependant, les analyses qui ont été faites des eaux de la nappe phréatique de la région dans une étude quantitative faite par Khechana et al. en 2011, ont mis en évidence que ces eaux saumâtres voient leur salinité augmenter en fonction du temps, car les éléments responsables de cette salinité sont libérés par la roche mère riche en sodium. Ce type de salinité se développe dans les dépressions soumises à un climat marqué par une forte évapotranspiration (Khechana et al., 2011).

Selon les mêmes auteurs, les résultats de l'étude hydro-chimique et la carte piézométrique de la région ont permis de conclure aussi que la salinité des eaux augmente en fonction du sens d'écoulement des eaux souterraines qui vont du sud vers le nord. Cela explique par conséquent, la forte salinité des eaux du nord de la région où le problème est suffisamment grave pour que ces eaux soient non potables et impropres même pour l'irrigation.

On observe par ailleurs que la population de la région préfère toujours consommer de l'eau douce apportée par citernes des régions voisines situées à plusieurs centaines de kilomètres plutôt que de consommer les eaux traitées localement par les stations de filtration et de traitement des eaux. Ce comportement résulte d'abord du goût

particulier que présentent les eaux traitées¹³, ainsi que de la disponibilité et du prix acceptable des eaux douces naturelles transportées par citernes par rapport aux eaux naturelles embouteillées.

En conclusion, malgré l'installation de ce mégaprojet, les mesures prises par les autorités responsables pour affronter ce problème complexe ne permettent pas d'affirmer avec certitude, leur efficacité et leur durabilité de point de vue environnemental et socio-économique. Donc, d'autres mesures devraient être mises en place pour atténuer les lacunes résultant de la mauvaise gestion antérieure de ce dossier et de l'inefficacité relative de ces interventions.

¹³ Le goût que présentent les eaux traitées, vient généralement du chlore, utilisé comme désinfectant pendant le traitement ou l'acheminement à travers les canalisations de transport et de distribution. Ainsi, ce goût peut varier avec la concentration en sels de calcium, de magnésium, de sulfate, de fer, etc. À El Oued, comme le confirme Bensaâd en 2011, la consommation de l'eau douce importée est la plus ancienne et la plus répandue dans la région et beaucoup plus dans les quartiers modestes que dans les quartiers huppés, et cela depuis plus de trois décennies, ce choix étant justifié par des questions de goût et accessoirement par des considérations sanitaires.

CHAPITRE III

QUE SONT LES NANOTECHNOLOGIES?

3.1 Historique

C'est en 1974 que fut utilisé pour la première fois le terme nanotechnologie par le professeur japonais Norio Tanigushi de l'Université des sciences de Tokyo (Lenhart, 2007). Durant les années 80, Kim Éric Drexler popularise le concept en introduisant le terme (manufacture moléculaire). Cependant, la paternité du concept reviendrait au physicien Richard Feynman. En 1959, ce dernier, en prédisant l'évolution des connaissances scientifiques et le développement technologique actuel, a été le premier à avancer l'idée d'une possible manipulation des atomes (Lenhart, 2007). Il a suggéré lors d'une réunion annuelle de la Société américaine de physique à Caltech (Californian Institute of Technology) à Pasadena en Californie, qu'il devrait être possible de construire des machines suffisamment petites pour fabriquer des objets avec une précision atomique.

« I want to build a billion tiny factories, models of each other, which are manufacturing simultaneously [...] The principles of physics, as far as I can see, do not speak against the possibility of maneuvering things atom by atom. It is not an attempt to violate any laws; it is something, in principle, that can be done; but in practice, it has not been done because we are too big ». (Feynman, 1959).

Bien que son discours, intitulé "There's Plenty of Room at the Bottom" (il y a beaucoup de place au fond), était de nature purement théorique, il est largement considéré comme étant la préfiguration de la nanotechnologie (Lenhart, 2007). Feynman a prédit ainsi que d'énormes quantités d'informations pourraient être stockées dans des dispositifs avec une densité étonnante (Lenhart, 2007).

Plusieurs décennies plus tard, la nanotechnologie a subi d'intéressants et fulgurants développements démontrant parfois des avantages évidents et des possibilités infinies. Ces avantages sont reconnus comme étant en mesure d'améliorer la vie de l'être humain et son environnement, mais en même temps, les risques inhérents ne sont pas entièrement compris et beaucoup de questions demeurent sans réponse (VanGorder, 2008).

3.2 Définition des nanotechnologies

Nano vient du mot grec « nanos » qui signifie « nain », c'est un préfixe placé devant une unité qui la divise par le facteur 10^{-9} . Un nanomètre correspond à un milliardième de mètre. « Nano » se réfère donc à la taille, plutôt qu'à l'objet lui-même (ETC Group, 2005).

Les nanotechnologies sont au croisement de plusieurs disciplines scientifiques comme la médecine, la biologie, les sciences de l'environnement, l'électronique, la chimie, etc. Dans le but de faciliter l'usage des termes consensuels liés aux nanotechnologies, ainsi que de faciliter les communications entre organisations, scientifiques, industries et individus, en octobre 2010, l'Organisation internationale de standardisation ISO, a annoncé la première publication de la norme (ISO TS 8004-1-Nanotechnologies-Partie1:Vocabulaire-Termes de base). Cette première publication porte sur les définitions relatives au domaine des nanotechnologies qui sont les

premières définitions consensuelles internationales pour les termes de base liées à cette technologie innovante.

La définition des nanotechnologies de l'Organisation internationale de normalisation ISO est la suivante:

Nanotechnology: «Application of scientific knowledge to manipulate and control matter in the nanoscale in order to make use of size- and structure-dependent properties and phenomena, as distinct from those associated with individual atoms or molecules or with bulk materials».

Note: Manipulation and control includes material synthesis.

(ISO/TS 8004-1:2010, définition 2.3)

En définissant :

Nanoscale: « size range from approximately 1 nm to 100 nm ».

Note 1: Properties that are not extrapolations from a larger size will typically, but not exclusively, be exhibited in this size range. For such properties the size limits are considered approximate.

Note2: The lower limit in this definition (approximately 1 nm) is introduced to avoid single and small groups of atoms from being designated as nano-objects or elements of nanostructures, which might be implied by the absence of a lower limit.

(ISO/TS 8004-1:2010, définition 2.1)

Il faut noter ici que ces questions de définition sont toujours l'objet de débats, car les questions des propriétés physicochimiques (de la surface, de la longueur, de réactivité, etc.) sont essentielles et que les divers types de nanomatériaux, nanoparticules, nano objets et nanoproducts méritent un solide travail d'analyse.

3.3 Générations du développement des nanotechnologies:

Comme pour les autres technologies, la nanotechnologie évolue rapidement sous le même principe de substitution aux anciennes technologies, ouvrant dès lors de

nouvelles perspectives de gestion et d'orientation du développement sur une échelle plus large.

Michail C. Roco de « United States National Nanotechnology Initiative » a décrit en 2007 quatre générations¹⁴ de développement des nanotechnologies (figure 2) (Roco, 2007).

- 1^{re} génération (2000) : C'est celle des nanostructures passives. Leur utilisation souvent, en combinant un nanomatériau avec d'autres matières pour y ajouter des fonctionnalités, en sachant que le comportement du nanomatériau ne se modifie pas sensiblement au fil du temps.
- 2^e génération (2005) : Elle introduit les nanostructures actives. Cette génération implique généralement les structures nanométriques qui modifient leur comportement en réponse aux changements de leur environnement. Ces changements peuvent se produire à la suite d'une force mécanique, un champ magnétique, une exposition à la lumière, à la présence de certaines molécules biologiques ou une foule d'autres facteurs.
- 3^e génération (2010) : Elle mettrait en vedette les nanosystèmes avec des milliers de composants en interaction. Des nanosystèmes avec trois dimensions en utilisant les différentes techniques de synthèse et de montage telles que le bio-assemblage.
- 4^e génération (2015-2020) : Elle apportera les nanosystèmes moléculaires hétérogènes où chaque molécule dans le nanosystème a une structure spécifique et joue un rôle différent.

¹⁴ Résumées et traduites par nous en français.

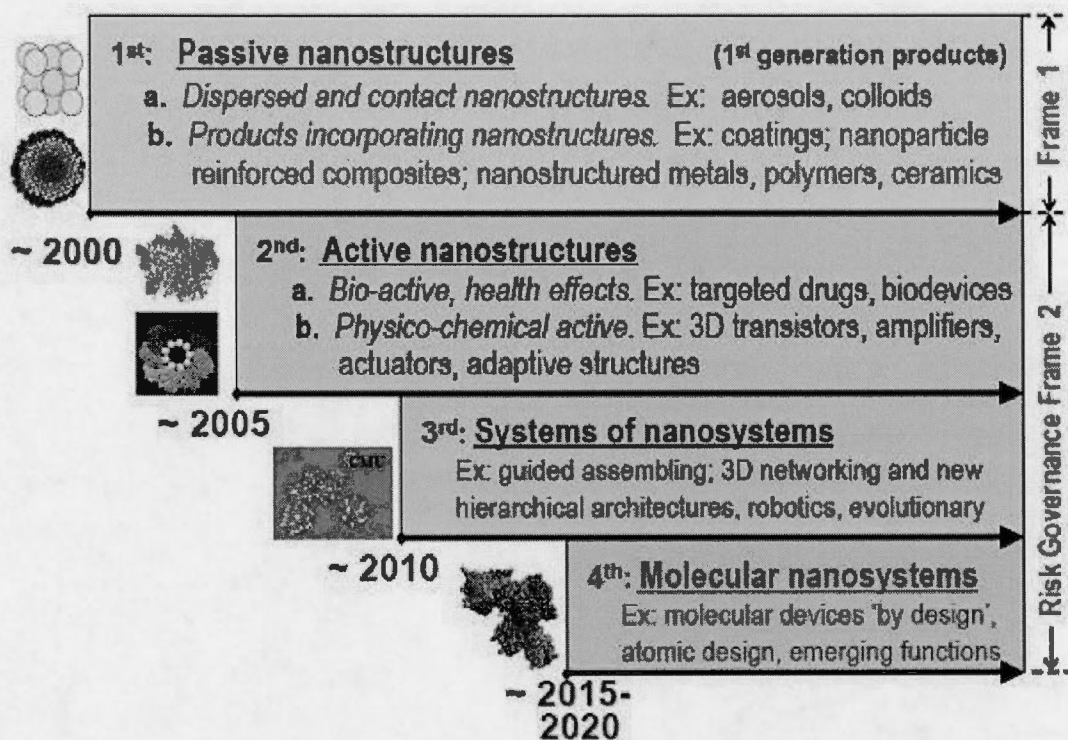


Figure 3.1: Les générations du développement des nanotechnologies (Roco, 2007)

Concernant les volumes de production des nanoparticules à l'échelle mondiale, les informations disponibles sont très rares et incertaines. Ces informations sont généralement signalées dans les rapports d'études de marché, ou dans les entreprises et les pages Web des associations industrielles. Selon Gottschalk et al. en 2010, et Aschberger et al. en 2011, la production la plus élevée est réservée aux nano-TiO₂ (60.000 t / an), suivie par le nano-ZnO (10.000 t / an), nano-argent et NTC multiparois (à la fois autour de 500 t / an), et C₆₀ (40 t / an).

3.4 La question des nanoparticules : entre intérêts et risques.

Les nanoparticules étant des particules ayant un diamètre compris entre 1 et 100 nm, (bien que cette définition soit encore l'objet de nombreuses discussions), elles peuvent être mises en suspension dans un gaz (en tant que nano-aérosols), suspendues dans un liquide (comme colloïdes ou nanohydrosols) ou incorporées dans une matrice (comme un nanocomposite) (Schnieder et al., 2007). La définition précise du diamètre des particules dépend de la forme des particules ainsi que de la façon dont le diamètre est mesuré. Par exemple, les fullerènes de carbone représentent des nanoparticules avec des dimensions identiques dans toutes les directions (sphériques), tandis que les NTC mono-paroi sont généralement sous une forme alambiquée, des fibres d'un diamètre inférieur à 100 nm (Schnieder et al., 2007).

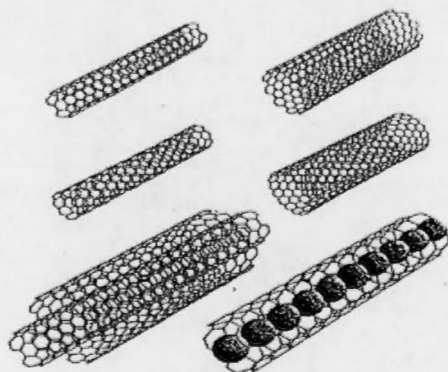


Figure 3.2 : Représentation schématique des nanotubes de carbone mono-parois, multi-parois ou contenant d'autres éléments (Ostiguy et al., 2006)

Bien que la nanotechnologie soit un domaine relativement nouveau, d'une trentaine d'années, elle est néanmoins, déjà largement appliquée et connaît des avancées sans précédent. En effet, l'intérêt des nanotechnologies repose essentiellement sur les propriétés physicochimiques que peuvent démontrer certaines particules uniquement

lorsqu'elles sont de dimensions nanométriques alors que leur surface de réaction est très grande (Aschberger et al., 2011) (tableau 1).

Masse volumique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Diamètre (μm)	Concentration (Nanoparticules/ml d'air)	Aire surfacique ($\mu\text{m}^2/\text{ml}$ d'air)
10	2	1,2	24
10	0,5	153	120
10	0,02	2400000	3016

Tableau 3.1: Relations entre la masse volumique, le diamètre, la concentration et l'aire surfacique des nanoparticules (Donaldson et al., 2001)

Étant donné que la nanotechnologie n'est pas un domaine scientifique distinct, mais plutôt une nouvelle plate-forme pour un large éventail de disciplines existantes, la nanotechnologie telle que définie par la taille est naturellement très large. Ainsi, les propriétés physico-chimiques des différentes nanoparticules, en particulier, celles de surface et de réactivité, sont essentielles, et leur exploitation mérite un encadrement spécifique.

Bien que ces questions soient toujours l'objet de débats entre scientifiques et industriels dans les différents domaines d'applications, les applications associées,

comme cité ci-avant, sont variées, allant toutes vers le développement de nouveaux matériaux pour diriger le contrôle de la matière à l'échelle atomique. Le chapitre suivant traite de l'exploitation potentielle des nanotechnologies dans le domaine de la purification et du dessalement de l'eau en présentant les différents procédés de la technologie à membranes, appliqués dans ce domaine et surtout les procédés de filtration membranaire dans lesquels les membranes NTC peuvent être intégrées.

CHAPITRE IV

LES NANOTECHNOLOGIES, LA PURIFICATION ET LE DESSALEMENT DES EAUX

La purification et le dessalement des eaux sont un moyen d'obtenir de l'eau potable en réponse aux besoins des populations de certaines régions où l'eau douce est rare ou inexistante. L'idée générale de la purification et du dessalement de l'eau est d'assurer l'élimination des éléments chimiques naturels responsables de la dureté de l'eau, ainsi que des contaminants, y compris les microorganismes et autres éléments résultant des rejets polluants produits inévitablement suite au développement des activités humaines (Maurel, 2006).

4.1 Technologie de filtration par membranes

Le traitement de l'eau par l'utilisation de membranes est une technique pratiquée depuis les années 70 (Koyuncu et Yazgan, 2001). Elle a été largement utilisée dans l'industrie pour le dessalement et la séparation des impuretés solides dans les processus de fabrication. Cependant, en raison du coût¹⁵, elle a trouvé peu d'utilisation dans l'industrie de l'eau potable à l'exception du dessalement par l'osmose inverse dans certaines régions (Maurel, 2006).

À la lumière des normes actuelles de qualité et de quantité requises pour l'approvisionnement en eau potable, et à la lumière des techniques beaucoup plus

¹⁵ Les procédés classiques de traitement des eaux étaient nettement moins chers que les techniques membranaires pour le traitement de l'eau potable (Koyuncu et Yazgan, 2001).

complexes pour respecter ces normes, un bon nombre de recherches ont été réalisées pour améliorer les technologies et réduire le coût de purification et de dessalement des eaux (Dach, 2008). Au cours des dernières années, on a examiné et développé particulièrement les procédés à membranes dans l'espoir d'approvisionner ainsi en eau potable des centaines de millions de personnes à travers le monde. Par conséquent, la technologie des membranes a considérablement progressé ces deux dernières décennies et leur exploitation a été largement répandue (Dach, 2008).

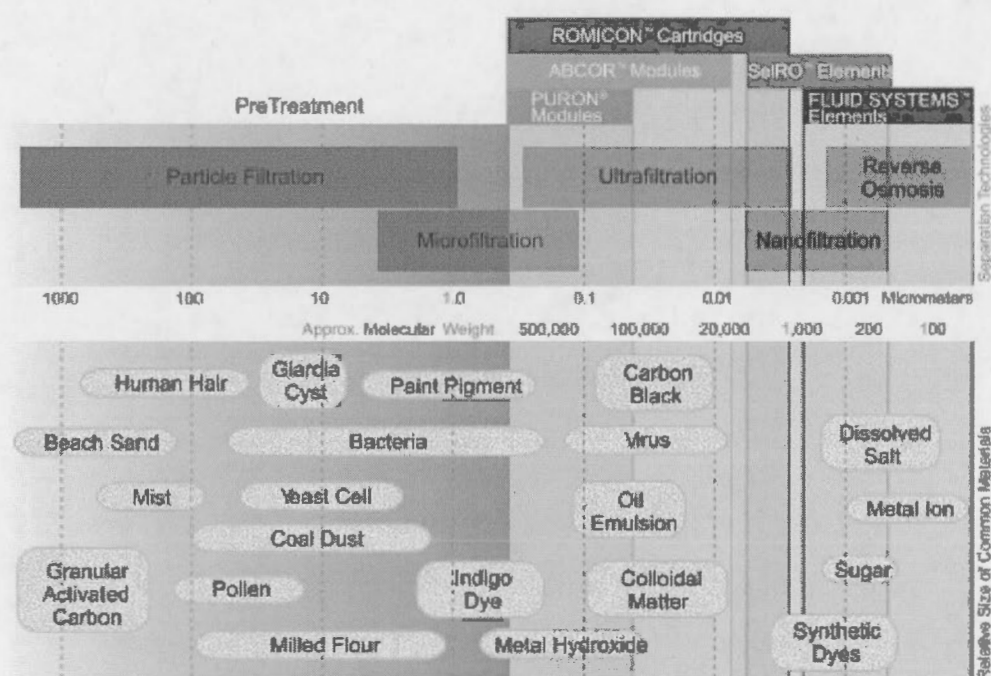
4.1.1 Les différents procédés de filtration membranaire

Une membrane de filtration est un dispositif poreux agissant comme une barrière sélective entre la substance non traitée et la substance filtrée pour retenir les éléments à séparer de la substance à traiter (Maurel, 2006). Les principaux avantages des technologies à membranes par rapport aux autres techniques sont liés à ce principe de séparation unique, à savoir la sélectivité de transport de la membrane (Dach, 2008).

Brièvement, ces techniques de filtration ont recours à des membranes de type poreux, sachant que les composés retenus sont sélectionnés sur une base stérique (c'est-à-dire, en fonction de la taille des molécules). Peuvent s'ajouter à ces effets stériques, des effets d'interaction électrostatiques (lorsqu'on utilise des membranes ayant des pores de petite taille) (Arzate, 2008). En outre, ces techniques de filtration ne nécessitent pas d'additifs, et elles peuvent être effectuées en isotherme, c'est-à-dire à basse température, si bien que par rapport aux autres procédés thermiques de séparation, elles impliquent une faible consommation d'énergie (Dach, 2008).

La figure 4 présente schématiquement la classification des différents procédés à membranes par rapport à une échelle de taille des éléments ou des matières susceptibles d'être présentes dans les eaux à traiter. Comme illustré sur la figure 4, la

nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) sont les deux principales techniques membranaires utilisées dans le dessalement des eaux de mer et des eaux saumâtres, et elles sont maintenant considérées comme offrant des possibilités d'application intéressantes dans ce domaine (Dach, 2008).



Note: 1 micrometer (micron) = 4×10^{-5} inches = 1×10^4 Angstrom units

Figure 4.1: Représentation schématique des différents procédés de séparation membranaire par rapport à une échelle de taille des espèces susceptibles d'être présentes dans les eaux à traiter (Koch membrane systems, 2013)

4.1.2 Choix et usages des procédés membranaires

Le choix des usages des procédés est lié aux objectifs de traitement. Ainsi, Zamani et al. en 2009, ont regroupé les différentes membranes en deux grandes catégories: perméables (micro et ultrafiltration) et semi-perméables (nanofiltration et osmose inverse) (figure 4).

Le premier groupe est utilisé pour l'élimination des particules solides présentes en suspension dans l'eau, tandis que la nanofiltration et l'osmose inverse sont utilisées pour éliminer surtout les ions et les sels dissous dans l'eau. Le tableau 2, ci-dessous présente une comparaison des différents procédés, les caractéristiques de leur membrane et leurs applications.

Caractéristiques de la membrane	Procédés			
	Microfiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration	Osmose inverse
	Poreuse Convection 100 à 10000 nm	Poreuse Convection 1 à 100 nm	Poreuse Solubilisation/diffusion+ Convection 1 à 10 nm	Dense Solubilisation/diffusion
Perméabilité de	Solvants et espèces dissoutes	Solvants, sels et petites molécules	Solvants, ions monovalents et petites molécules	Solvants
Rétention de	Particules, colloïdes ¹⁶	Macromolécules, colloïdes	Petites molécules (M>300 g/mol) Ions	Sels
Pression d'opération usuelle et débit à travers la membrane	0,2 à 2 bar ¹⁷ (3 à 30 psi ¹⁸) 150 à 1500 l/h/m ²	2 à 10 bar (30 à 150 psi) 50 à 300 l/h/m ²	7 à 40 bar (100 à 600 psi) 50 à 100 l/h/m ²	30 à 80 bar (450 à 1200 psi) 10 à 60 l/h/m ²
Applications	Epuración bactérienne du lait; Fractionnement des globules gras du lait; Fractionnement de protéines; Traitement d'émulsions (huile/eau)	Concentration des protéines; Clarification et stabilisation de moût, jus, vins Fabrication de préfromage liquide; Traitement des effluents (saumure)	Séparation et concentration d'antibiotiques; Fractionnement d'acides aminés; Adoucissement d'eau potable; Concentration et déminéralisation du lactosérum.	Concentration du lactosérum, du sang, de blanc d'œuf, de sève d'érable; Dé-alcoolisation des vins et de la bière; Dessalement des eaux.

Tableau 4.1: Principales caractéristique des différents procédés de séparation membranaire. (Arzate, 2008)

¹⁶ Colloïde : agrégats de molécules ayant une taille de 0,2 à 0,002µm

¹⁷ Bar (du grec ancien báros qui signifie pesantier) : est une unité de mesure de pression, équivalent à 100 kPascals.

¹⁸ Psi (*pound per square inch*) : Symbole de la livre-force par pouce carré. Est une unité de mesure de pression, équivalent à environ 6,895 kPa.

4.2 Les procédés à membranes pour la purification et le dessalement de l'eau

La nanofiltration et l'osmose inverse procèdent au travail de séparation par l'application d'une pression qui en est la force motrice. Ces procédés sont effectués sur une membrane semi-perméable où les éléments concernés ont des tailles proches de celle de la molécule d'eau (Arzate, 2008). Dans le procédé de l'osmose inverse, la pression osmotique est toutefois vaincue par l'application d'une pression externe supérieure à la pression osmotique de l'eau d'alimentation du système. Ainsi, l'eau s'écoule dans le sens inverse de l'écoulement naturel de l'autre côté de la membrane, laissant derrière les sels dissouts (Dach, 2008). Bref, ces deux procédés permettent donc la séparation des ions. Ils sont surtout utilisés pour l'enlèvement des ions bivalents en l'occurrence le Ca^{++} et Mg^{++} responsables de la dureté de l'eau (Arzate, 2008).

En fait, l'osmose inverse est une technique qui permet la séparation de substances de faible poids moléculaire en solution ou le traitement des eaux usées. Cette technique est généralement utilisée pour le dessalement de l'eau de mer. Tandis que pour la nanofiltration, on trouve dans le perméat, des ions monovalents et des solutés organiques de faible poids moléculaire comme l'alcool. La nanofiltration est réalisée pour des applications telles que la déminéralisation, la décoloration et le dessalement. On l'applique lorsque l'osmose inverse n'est pas le choix adéquat (GEA group, 2013).

Bien que l'osmose inverse fût le procédé à membrane le plus largement utilisé pour le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres, la nanofiltration, actuellement, sur le marché, représente aussi un procédé de choix dans certaines régions pour le traitement des eaux de surface (eaux de lacs et de rivières), de même que pour le traitement des eaux saumâtres souterraines et de l'eau de mer (Brame et al., 2011).

L'application des membranes pour l'eau potable et le traitement des eaux usées est en pleine expansion, particulièrement pour les zones où l'approvisionnement en eau douce est limité et pour les zones où il y a nécessité de dessalement des eaux souterraines saumâtres ou de l'eau de mer. Il est important de signaler aussi que la réutilisation des eaux usées nécessite des systèmes à membranes à haute efficacité (Brame et al., 2011).

Quant à la nanotechnologie, elle semble avoir un grand potentiel dans le développement de nouveaux matériaux membranaires, avec une perméabilité et une sélectivité améliorées, et davantage de fonctions dans le développement de nouvelles approches visant à atténuer les encrassements de la membrane qui est le problème le plus courant et qui freine l'élargissement du recours à ces membranes pour le traitement des eaux (Shan, 2010).

4.3 Les membranes et les nanotechnologies

Parmi les nanoparticules qui peuvent être intégrées dans les membranes des procédés à membranes de purification et de dessalement des eaux, notons, selon leurs propriétés, entre autres :

- Les nano-adsorbants magnétiques qui sont particulièrement attrayants, car ils peuvent être facilement conservés et séparés de l'eau. Par exemple, les nanoparticules de magnétite, qui ont une grande efficacité d'absorption, peuvent être utilisées pour éliminer les métaux lourds (par exemple l'arsenic¹⁹) et des radionucléides²⁰ provenant de l'eau (Mayo et al., 2007).

¹⁹ Cette question de l'arsenic dans l'eau est particulièrement préoccupante au Bangladesh.

²⁰ Les radionucléides naturels proviennent principalement des familles de l'uranium, du thorium et de l'actinium, découlant du ²³⁸U, du ²³²Th et du ²³⁵U, respectivement. Ces radionucléides sont présents en faibles concentrations dans toutes les roches et tous les sols. À titre d'exemple, dans les eaux

- La rémédiation des eaux souterraines contaminées par des polluants oxydés peut être considérablement améliorée par l'utilisation de NZVI (Nanoscale Zéro-Valent Iron) (He et al, 2010).
- Srivastava et al. en 2004 ont démontré que les filtres à NTC ont été efficaces pour éliminer certaines bactéries (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* et *poliovirus Sabin1*) dans l'eau contaminée.
- Plusieurs nanomatériaux naturels et artificiels ont fait preuve de fortes propriétés antimicrobiennes à travers divers mécanismes, y compris la production photocatalytique des espèces réactives de l'oxygène qui peuvent influencer les microorganismes et les virus (par exemple le dioxyde de titane (TiO_2), oxyde de zinc (ZnO) et fullerol) (Li et al., 2008).

Conclusion

La nanofiltration et l'osmose inverse sont les deux principales techniques membranaires utilisées dans le dessalement des eaux de mer et des eaux saumâtres, et elles sont maintenant considérées comme offrant des possibilités d'application intéressantes dans ce domaine.

Le choix de la technique membranaire dépend des objectifs de traitement des eaux. Cependant pour ces deux techniques, la nanotechnologie, semble avoir un grand potentiel dans le développement de nouveaux matériaux, avec une perméabilité et une sélectivité améliorées, et davantage de fonctions dans le développement de nouvelles approches visant à atténuer les encrassements de la membrane.

Les chapitres suivants mettent en évidence que les nanotubes de carbone pourraient être utiles pour fabriquer des membranes avec une perméabilité et une sélectivité améliorées et pourraient alors atténuer le problème le plus courant d'encrassement.

CHAPITRE V

LES NANOTUBES DE CARBONE : PROPRIÉTÉS, DÉFIS DE SYNTHÈSE, ET APPLICATIONS POUR LA PURIFICATION ET LE DESSALEMENT DE L'EAU.

Toutes les techniques de purification de l'eau à membrane sont tributaires des qualités des membranes utilisées. Par conséquent, le développement des technologies dans le but de produire des membranes à architectures contrôlées, est très important pour une purification plus efficace, moins coûteuse et donc plus rentable.

En fait, les membranes actuelles sont généralement bien connues pour le compromis existant entre la sélectivité et le flux, et dans certains cas, leur sensibilité à l'encrassement ou leur résistance chimique faible (Sears et al., 2010). Les membranes à base de NTC offrent une voie possible pour surmonter ces lacunes avec un certain nombre de structures émergentes et intéressantes (Holt et al., 2006; Dumée et al., 2010; Shan, 2010; Kar et al., 2012).

Toutefois, afin de comprendre pourquoi les membranes à base de nanotubes de carbone (NTC) peuvent être utiles pour la purification et le dessalement de l'eau, les NTC eux-mêmes doivent être bien compris.

5.1 Les nanotubes de carbone

Jusqu'en 1985, le carbone à l'état naturel n'est connu que sous deux formes cristallines, le graphite et le diamant. En 1985, trois chercheurs R. Smalley et R. Curl (Rice University, Houston, USA), et H. Kroto (University of Sussex, Grande

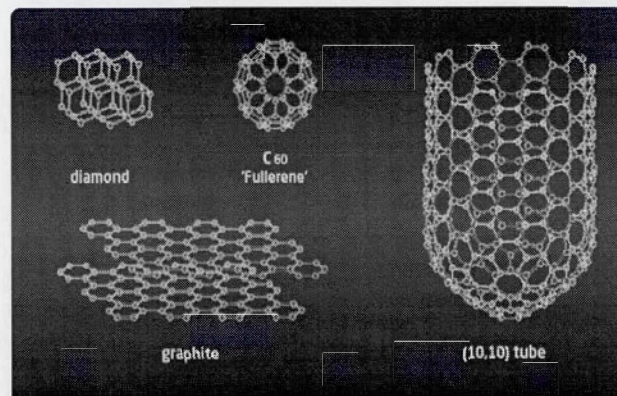
Bretagne), ont découvert une nouvelle forme d'organisation de carbone, la molécule C_{60} , constituée de soixante atomes de carbone disposés sur les sommets d'un polyèdre régulier constitué de facettes hexagonales et pentagonales (Ricaud, 2008) (figure 5). En 1991, le japonais Iijima qui s'intéressait à la synthèse des fullerènes, a clarifié la structure des NTC qui se présentent comme des tubes creux concentriques séparés, avec un diamètre interne de l'ordre de 0,7 à 3nm pour les mono-parois, et de 10 à 25nm pour les multi-parois (Baughman et al., 2002), et une longueur de l'ordre de quelques micromètres (Jorio et al., 2001; Motta et al., 2005). Iijima est considéré comme le premier dans l'histoire qui ait décrit le processus de préparation des NTC multi-parois au cours de ses essais d'un procédé d'évaporation à arc pour la molécule C_{60} (Iijima, 1991). Cependant, les NTC ont été observés pour la première fois en 1952 par Radushkevich et Lukyanovich (Radushkevich et Lukyanovich, 1952, *In* Prasek et al., 2011). Par la suite, en 1974 par le chimiste japonais, le professeur Morinobu Endo²¹, chimiste japonais, s'est intéressé avec son équipe à clarifier le mécanisme de la croissance filamenteuse de carbone à travers les composés benzéniques, et les résultats de leurs études ont été publiés en mars 1976 dans la revue scientifique *Crystal Growth* no. 32, p. 335-349.

Les structures particulières des NTC et les fullerènes constituent depuis, la troisième forme allotropique de carbone (Ricaud, 2008).

Depuis 1991, les NTC ont fait l'objet de diverses études quant à leur synthèse, leurs propriétés physico-chimiques et leurs applications envisageables.

²¹ Ce qu'a déclaré Morinobu Endo, interviewé par Bernadette Bensaude-Vincent le 26 octobre 2002 (le texte complet de l'interview est disponible en ligne : http://authors.library.caltech.edu/5456/1/hrst.mit.edu/hrs/materials/public/Endo/Endo_interview_wpix.htm. Consulté le 12 février 2013.

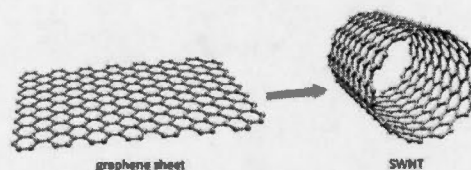
Figure 5.1: Les différentes formes de base de carbone



5.2 Classification des nanotubes de carbone :

Les nanotubes de carbone existent en deux types mono-feuillet et multi-feuillet. Chaque type englobe différentes formes de NTC, qui peuvent être synthétisées par une variété de méthodes. La description de ces deux types de NTC selon Ricaud en 2008 est la suivante:

- Nanotubes de carbone mono-feuillet (Single-wall Carbon NanoTubes (SWCNTs)): nommés aussi, mono-couche ou mono-paroi. Ils sont constitués d'un seul tube concentrique constitué d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même (figure 5). Ce feuillet peut être fermé à ses deux extrémités par une demi-molécule de fullerène. Les NTC mono-feuillet se regroupent sous forme de faisceaux lors de leur synthèse.



*Figure 5.2: L'enroulement du
feuille de graphène*

- Nanotube de carbone multi-feuille (Multi-wall Carbon nanotubes (MWCNTs)) : cette appellation regroupe la double et la multiple couche de feuille de graphène dans une grande partie de littérature. Ils sont nommés également, multicouches ou multi-parois. Constitués de plusieurs feuillets de graphène (de 2 à 50) enroulés les uns autour des autres selon deux configurations possibles, soit, formés de feuillets arrangés en cylindres concentriques, ou bien constitués d'un seul feuillet de graphène enroulé sur lui-même en spirale. Le tableau 3, ci-dessous, résume les différentes configurations des NTC mono- et multi-parois.

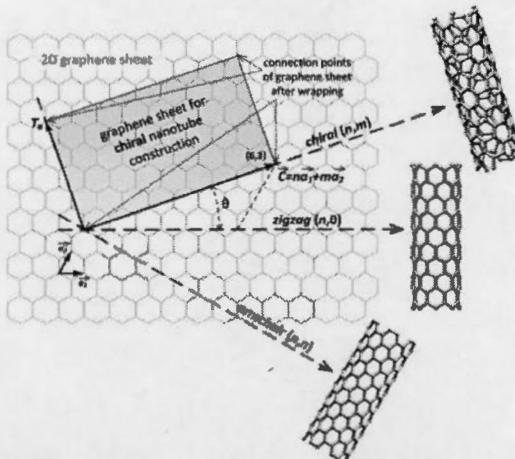
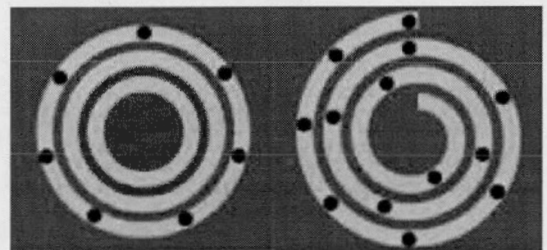
Mono-paroi	<p>Il existe trois différents types de NTC (<u>zigzag</u>, <u>chaise</u> et <u>chiral</u>). La différence entre ces trois types de NTC est créée en fonction de la façon dont le graphite est roulé au cours du processus de synthèse des NTC. L'angle d'enroulement du feuillet de graphène est défini par le rayon de courbure nanométrique formé de façon à former un cylindre. (l'angle d'enroulement varie de 0 à 30°).</p>	<p><i>Représentation schématique de la formation des trois types de NTC mono-paroi par roulement d'une feuille de graphène</i></p> <p>(Brasek et al., 2011)</p> 
Multi-parois	<p>Deux configurations possibles, soit plusieurs feuillets arrangés en cylindres concentriques (<u>poupées russes</u> (a)), ou bien un seul feuillet enroulé sur lui-même en spirale (<u>parchemin</u> (b)).</p>	 <p>(a) (b)</p>

Tableau 5.1: Les différentes configurations des nanotubes de carbone

5.3 Synthèse des nanotubes de carbone

La qualité des NTC se rapporte à l'absence d'impuretés présentes dans le produit fini. Cependant, selon Saifuddin et al., en 2013, quelle que soit la méthode de préparation

des NTC, ils sont toujours produits avec un certain nombre d'impuretés dont le type et la quantité dépendent de la technique utilisée. La plupart des méthodes utilisant les techniques mentionnées ci-dessous, produisent des poudres qui contiennent seulement une petite fraction de NTC, mais aussi des quantités significatives de particules carbonées telles que les graphites, les fullerènes, ainsi que des impuretés de résidus des différents métaux (principalement fer (Fe), cobalt (Co), molybdène (Mo) ou Nickel (Ni)) qui ont été introduits en tant que catalyseurs lors la synthèse (Kruusenberg et al., 2011). Ces impuretés interfèrent avec la plupart des propriétés recherchées des NTC et peuvent provoquer un sérieux obstacle à la caractérisation détaillée et aux applications recherchées (Kruusenberg et al., 2011).

Pour mettre en contexte les problèmes de synthèse, ainsi que les défis du monde des NTC, nous résumons ci-dessous les principales techniques utilisées pour la fabrication des NTC.

Généralement, les éléments de base pour la synthèse des NTC sont : une source de carbone, un catalyseur et une quantité d'énergie suffisante (Saifuddin et al., 2013). Il existait deux principales techniques couramment utilisées pour synthétiser les NTC : celle de décharge d'arc électrique mis au point par Iijima en 1991 (Iijima, 1991) et la technique d'ablation laser développée par la suite par Smalley à l'université Rice (Iijima et Ichihachi, 1993). Actuellement, ces deux techniques sont remplacées par la technique de dépôt chimique en phase vapeur, à basse température ($< 800\text{ }^{\circ}\text{C}$), car l'orientation, l'alignement, la longueur, le diamètre, la pureté et la densité des NTC peuvent être contrôlés avec précision en utilisant cette dernière (Prasek et al., 2011).

5.3.1 La décharge d'arc électrique et l'ablation laser

Ces deux techniques impliquent la condensation à la chaleur des atomes de carbone gazeux provenant de l'évaporation de carbone solide. Ces deux techniques ont été les premières méthodes qui ont permis la synthèse des NTC mono-parois en quantités relativement importantes (en gramme) (Dai, 2002).

À l'échelle industrielle, il y a quelques années, il existait plusieurs rapports concernant l'utilisation du système des ondes continues de CO₂-Laser pour la production de grandes quantités des NTC (Muñoz et al., 2000). Cependant, les besoins en équipement et la grande quantité d'énergie consommée par ces méthodes les rendaient moins favorables (Saifuddin et al., 2013). En outre, avec les techniques de décharge d'arc électrique et d'ablation laser, seuls les nanotubes en poudre enchevêtrés en faisceaux peuvent être produits. De plus, la température utilisée est supérieure à 3000 °C, ce qui est bénéfique pour une cristallisation optimale des NTC, par conséquent, les produits sont toujours fabriqués avec un grand alignement de graphite. Toutefois, les exigences de base de ces techniques, posent des difficultés à la production à grande échelle des nanotubes de carbone (Saifuddin et al., 2013).

5.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur

Cette méthode implique la décomposition d'un composé gazeux ou volatil de carbone, catalysé par des nanoparticules métalliques, qui jouent les rôles des catalyseurs initiant la croissance des NTC (Dai, 2002 ; Kumar et Ando, 2003). Le principal avantage de cette méthode selon Park et al. en 2013, est que les NTC produits ont des performances électriques supérieures par rapport à ceux qui sont fabriqués par les autres méthodes. De plus, les observations dans une étude paramétrique récemment réalisée par l'équipe de Tang en 2013 (une étude pour contrôler la croissance des

NTC par l'optimisation des paramètres tels que la température de synthèse, temps de séjour, et le rapport massique des catalyseurs), montrent que la structure, la taille et la quantité des NTC sont très dépendants des paramètres de synthèse. Par conséquent, en utilisant cette méthode de dépôt chimique en phase vapeur, le mode de réaction et la température de synthèse relativement faible (600 °C) qualifient cette technique, selon eux, comme un moyen sûr et facile pour intensifier la synthèse pour la production industrielle.

5.4 Défis de la synthèse des nanotubes de carbone

Le nombre de brevets et de publications sur les techniques de synthèse des NTC augmente rapidement (figure 7). Cependant, il existe de nombreux défis qui doivent être résolus concernant la synthèse des NTC. Saifuddin et al. en 2013, les ont résumé en quatre principaux défis dans le domaine de la synthèse des nanotubes : a) - La production de masse, à savoir le développement des procédés de production à grande échelle et à bas prix. b) - La production sélective, permettant de contrôler la structure et les propriétés surtout électroniques des nanotubes produits. c)- Un défi d'organisation, qui consiste à contrôler sur le plan technique, l'emplacement et l'orientation des nanotubes produits. d)- Un défi de mécanisme, qui consiste à développer une compréhension approfondie du processus de croissance des nanotubes, car le mécanisme de croissance est encore un sujet de controverse, alors que plus d'un mécanisme pourrait être opérationnel lors de la formation des NTC. Par ailleurs, Kruusenberg et al. en 2011 voyaient que l'un des défis les plus fondamentaux de la science des NTC est le développement de méthodes de purification simples et efficaces.

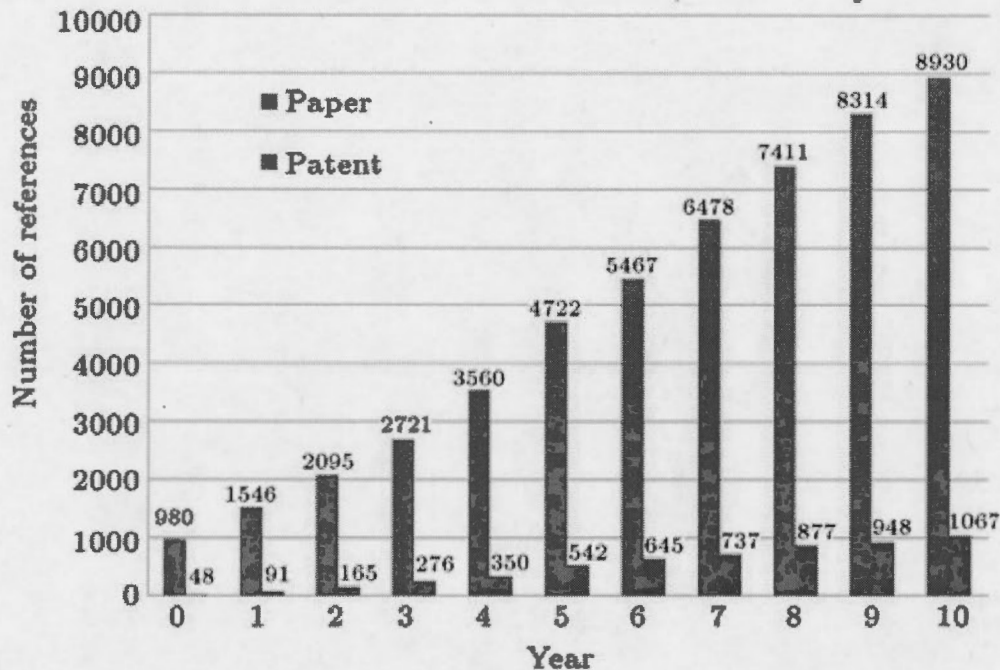


Figure 5.3: Croissance du nombre de publications scientifiques et de brevets en références aux nanotubes de carbone pour la période de 2000-2010 (Golnabi, 2012)

5.5 Propriétés des nanotubes de carbone

La force des liaisons carbone-carbone donne aux NTC des propriétés mécaniques étonnantes (Yu et al., 2000). Aucun matériau précédent n'a affiché une telle combinaison de propriétés mécaniques, thermiques et électroniques (Saifuddin et al., 2013). Les NTC sont les matériaux les plus solides jamais découverts par l'être humain. Leur densité peut être inférieure à $1,3 \text{ g/cm}^3$ (un sixième de celle de l'acier inoxydable) (Yu et al., 2000). Les valeurs de mesure de la

rigidité des matériaux (Module de Young)²² de toutes les fibres de carbone sont supérieures à 1000 GPa, ce qui rend les NTC cinq fois plus résistants que l'acier et 1,2 fois plus rigides que le diamant (Walters et al., 1999; Yu et al., 2000). De plus, les NTC ont la propriété d'être d'une grande stabilité chimique et environnementale et d'avoir une conductivité thermique très élevée comparativement au diamant. Ces propriétés, couplées avec la légèreté des NTC, leur donnent un grand potentiel dans différentes applications (Saifuddin et al., 2013).

Les propriétés électroniques des NTC sont aussi extraordinaires. Certains d'entre eux ont une conductivité électrique plus élevée que le cuivre. De plus, ils ont la particularité remarquable d'être métallique ou semi-conducteur²³ (Elliott et al., 2004). Tandis que d'autres se comportent davantage comme le silicium qui est le matériau semi-conducteur le plus utilisé commercialement, du fait de ses bonnes propriétés, et de son abondance naturelle (Saifuddin et al., 2013). Ces propriétés électroniques exceptionnelles des NTC sont idéales pour une variété d'applications : fibres de renforcement dans des matériaux composites, additifs pour des polymères conducteurs, électrodes de batteries, senseurs biologiques, filtres et plus encore.

²² (Module de Young), dont l'équation : $E = \frac{\sigma}{\epsilon}$ où : E est le module de Young (en unité de pression); σ est la contrainte (en unité de pression); ϵ est l'allongement relatif. L'unité internationale est le pascal (Pa). En raison des valeurs élevées que prend ce module, il est en général exprimé en mégapascals (MPa) ou gigapascals (GPa).

²³ L'action du roulement du feuillet de graphène rompt la symétrie du système plane et impose une direction distincte par rapport à la maille hexagonale et à la direction axiale. En fonction de la relation entre cette direction axiale et les vecteurs unitaires décrivant le réseau hexagonal, les nanotubes peuvent se comporter électriquement comme un métal ou comme un semi-conducteur (Elliott et al., 2004) en sachant que les semi-conducteurs offrent une résistance au courant bien moindre que les métaux, et que la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants.

5.6 Efficacité des nanotubes de carbone pour la purification et le dessalement des eaux saumâtres et usées

Les NTC multi-parois ont prouvé leur efficacité dans le filtrage des différents agents pathogènes microbiens, cependant, ils étaient seulement en mesure de filtrer les agents pathogènes qui mesurent environ 25 nm. Cela signifie que les ions de sel qui ne sont que de 1-2 nm de diamètre sont en mesure de passer facilement à travers les membranes à base de NTC multi-parois. Par ailleurs, les scientifiques ont constaté lors des expériences faites sur des membranes à base de NTC mono-parois qu'elles se sont révélées extrêmement efficaces (Shan, 2010; Kar et al., 2012). De plus, selon plusieurs études (Holt et al., 2006; Corry, 2008; Dumée et al., 2010; Shan, 2010; Kar et al., 2012), les membranes de certaines formes de NTC mono-parois se sont révélées idéales, particulièrement pour le dessalement de l'eau, en raison de leur petite taille et de leurs structures hydrophobes. Ainsi, Corry, en 2008, a examiné le passage des molécules d'eau et des ions du sel sur plusieurs types des NTC mono-parois, et ses résultats ont montré que les molécules d'eau peuvent passer librement à travers les membranes à base de NTC mono-parois de type chaise (5,5) et (6,6) rangs, tandis que les ions ne peuvent plus passer facilement à travers ces membranes. Dépendant de la taille des nanotubes utilisés, 60 % à 100 % des ions de l'eau sont bien filtrées, sachant que les membranes à base de NTC pourraient être fabriquées selon les niveaux souhaités de dessalement (Corry, 2008).

Bref, bien que le dessalement de l'eau soit largement utilisé dans le monde, le développement des membranes plus efficaces permettant de séparer le sel de l'eau, tout en maintenant des débits importants, a un potentiel de dessalement moins cher²⁴ permettant alors de rendre l'eau douce plus largement disponible.

²⁴ En raison de leurs propriétés uniques, la production mondiale des NTC devrait augmenter rapidement au cours de prochaines années. Par conséquent, il est à prévoir que l'industrie

Les travaux réalisés ces dernières années (Holt et al., 2006; Corry, 2008; Dumée et al., 2010; Shan, 2010; Kar et al., 2012) font consensus quant aux capacités des membranes poreuses à base de NTC d'atteindre un niveau de dessalement de l'eau avec des débits dépassant de loin les technologies existantes. L'estimation des gains d'efficacité qui pourraient être réalisés, grâce à ces techniques par rapport aux autres procédés de traitement des eaux (procédés à membranes céramiques et polymériques conventionnelles), devraient être marqués par un haut flux, une haute sélectivité et un faible encrassement (hydrophile, hydrophobe et bio-encrassement) (Kar et al., 2012).

Pour mieux comprendre pourquoi et comment les NTC pourraient contribuer efficacement à la purification et au dessalement des eaux, nous présentons avec plus de détails, dans la deuxième partie de ce mémoire, la structure des membranes à base de NTC, leur intégration potentielle dans les procédés de dessalement de l'eau, ainsi que les différents aspects de leur mise en œuvre potentielle à grande échelle, sans négliger leurs impacts négatifs potentiels sur la santé et l'environnement.

DEUXIÈME PARTIE

MEMBRANES À BASE DE NANOTUBES DE CARBONE POUR LA PURIFICATION ET LE DESSALEMENT DES EAUX SAUMÂTRES : ASPECTS GÉNÉRAUX DE LA MISE EN ŒUVRE À LARGE ÉCHELLE

CHAPITRE VI

MEMBRANES À BASE DE NANOTUBES DE CARBONE POUR LA PURIFICATION ET LE DESSALEMENT DES EAUX SAUMÂTRES

La recherche et développement dans le domaine du traitement des eaux a pour objectif de développer, d'améliorer et de renforcer les membranes céramiques et polymériques conventionnelles en matière de flux, de sélectivité et d'encrassement. Parmi les moyens les plus prometteurs envisagés, selon Pendergast et Hoek (2010), on retrouve des membranes zéolitiques et catalytiques revêtues de céramique, des membranes nanocomposites hybrides inorganiques-organiques, des membranes biomimétiques hybrides telles que les membranes hybrides protéine-polymère, des membranes isoporeuses, etc.

Dans ce contexte, les nanotubes de carbone semblent à la fois remarquables et très importants pour les développeurs des membranes en raison des propriétés physicochimiques qu'offrent les différents types de NTC. Manifestement, ils offrent des opportunités accrues et des possibilités de concevoir des membranes de nouvelles générations à haut flux, à haute sélectivité et à faible encrassement (hydrophile, hydrophobe et bio-encrassement) (Kar et al., 2012).

Pour mieux comprendre pourquoi et comment les NTC pourraient contribuer de façon particulièrement efficace à la purification et au dessalement des eaux, nous présentons dans le premier chapitre de cette partie, les procédés à membranes présentement utilisés pour le dessalement des eaux saumâtres qui constituent les procédés dans lesquels les membranes à base de NTC peuvent être intégrées. Nous

présentons également dans le premier chapitre, la composition chimique des membranes conventionnelles, les types des membranes NTC, comment elles sont fabriquées ainsi que les principaux défis de leur fabrication à l'échelle industrielle à ce jour. Nous pourrions ensuite présenter, dans le deuxième chapitre, les différents aspects de leur mise en œuvre potentielle à grande échelle.

6.1 Procédés de dessalement de l'eau

De façon générale, le dessalement de l'eau de mer ou de l'eau saumâtre est réalisé soit à l'aide d'un procédé thermique (distillation) qui est le plus ancien et le plus énergivore (Park et al., 2009), ou au moyen de procédés à membranes: Électrodialyse, osmose inverse (OI) et nanofiltration (NF) qui constituent les technologies appliquées actuellement à plus faible coût d'investissement et qui nécessitent moins d'énergie par rapport à la distillation (Dach, 2008). Dans la mesure où ces trois procédés diffèrent par leur mécanisme de fonctionnement, le choix et l'installation d'un procédé est fonction des conditions et des caractéristiques des eaux à traiter et des conditions d'investissement.

Actuellement, quel que soit le procédé de dessalement de l'eau, nombre de recherches s'intéressent à l'intégration potentielle des membranes à base de NTC. C'est le cas y compris dans le procédé par distillation (Dumée et al., 2010; Gethard et al., 2011) sans parler d'osmose inverse (Park et al., 2009; Jia et al., 2010; Jia et al., 2011) et de nanofiltration qui sont des procédés à membranes où l'intégration des membranes à nanotubes de carbone dans le procédé de traitement déjà installé est relativement plus facile.

Avant d'examiner les modalités de fabrication des membranes à base de NTC, précisons d'abord la composition chimique des membranes des procédés

conventionnels qui définit les caractéristiques des membranes en matière de perméabilité et de capacité à éliminer les différents particules présents en suspension et des particules et sels dissouts dans l'eau à traiter.

6.2 Composition des membranes de filtration

La plupart des membranes utilisées dans les différents procédés à membranes sont des polymères organiques synthétiques. Il s'agit de membranes de microfiltration et d'ultrafiltration souvent fabriquées à partir des mêmes matériaux, mais sous différentes conditions de synthèses, selon le diamètre des pores qui est recherché. Elles sont fabriquées à partir de polyfluorure de vinylidène, de polysulfone, de polyacrylonitrile et de copolymères (polyacrylonitrile-polychlorure de vinyle), comme elles peuvent être fabriquées à partir de poly(éther sulfone) pour les membranes d'ultrafiltration, et des mélanges d'acétate de cellulose-nitrate de cellulose, de nylon, et de poly (tétrafluoroéthylène) pour la microfiltration (Baker, 2012). Tandis que les membranes d'osmose inverse et de nanofiltration sont généralement fabriquées soit d'acétate de cellulose (Park et al., 2009) ou de polysulfone revêtu de polyamides aromatiques. Cependant, pour les membranes de nanofiltration, elles peuvent être fabriquées aussi à partir des mêmes matériaux des membranes d'ultrafiltration modifiés (Nunes et Peinemann, 2006).

Les procédés à membranes d'osmose inverse et de nanofiltration sont les deux procédés les plus répandus actuellement pour la purification et le dessalement des eaux saumâtres et usées (Dach, 2008). La majorité des membranes utilisées dans ces procédés sont fabriquées à partir d'acétate de cellulose et de polyamides.

En fait, l'acétate de cellulose est un matériau hydrophile qui peut prévenir des problèmes d'encrassement biologique à la surface de la membrane, en plus, de ne pas

présenter de fortes résistances mécaniques et chimiques (Park et al., 2009). Les polyamides sont plus résistants et offrent un excellent taux de dessalement jusqu'à 99%, mais ils présentent un problème de flux, d'encrassement biologique et une faible résistance chimique aux chlorures, etc. (Park et al., 2009).

Par ailleurs, les résultats des recherches faites sur les différents types des NTC, ont suggéré que ces nanoparticules offrent la possibilité de surmonter les limitations inhérentes de compromis entre le flux et la sélectivité tout en offrant la possibilité de surmonter le problème d'encrassement que présentent les autres types de membrane (Holt et al., 2006; Corry, 2008; Dumée et al., 2010; Shan, 2010; Kar et al., 2012). Par conséquent, les NTC deviennent de plus en plus attractifs pour leurs applications potentielles dans le domaine de purification et de dessalement de l'eau.

6.3 La fabrication des membranes à base de nanotubes de carbone

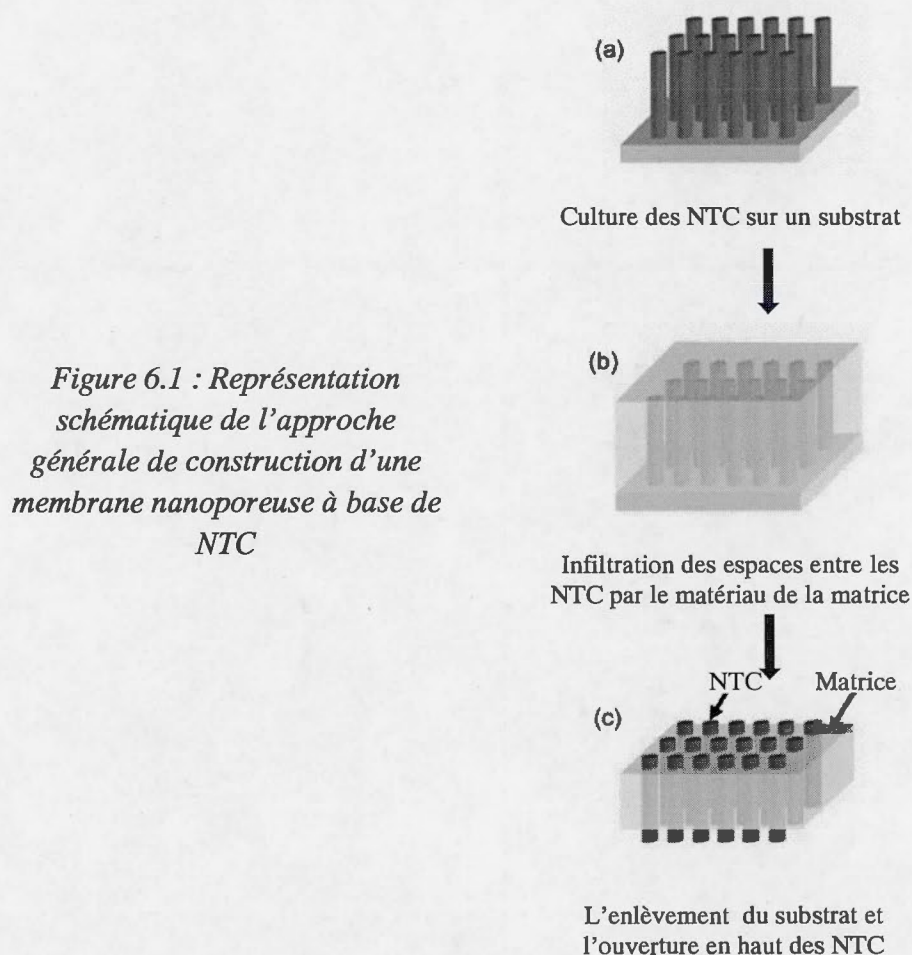
Il y a plusieurs structures de membranes à nanotubes de carbone NTC, mais deux grandes catégories de membranes se distinguent selon leurs procédés de fabrication (Ahn et al. en 2012): 1) Membranes à NTC verticalement alignés (MNTCva), et 2) les membranes mixtes (composite) (NTC avec un polymère) (MNTCm).

6.3.1 Membranes NTC verticalement alignés

Les membranes NTC verticalement alignés sont des membranes nanoporeuses dont les NTC sont disposés verticalement et perpendiculairement à la surface de la membrane (figures 8 et 9) tout en étant liés les uns aux autres par une matière de remplissage organique ou inorganique entre les nanopores de la membrane (Ahn et al., 2012).

Plusieurs approches ont été étudiées pour la construction des membranes NTC dont celle du premier prototype présenté par Hinds et al. en 2004, mais l'approche générale de la construction des membranes nanoporeuses à base de NTC, est celle décrite par Sears et al. (2010) et par Altalhi et al. (2011). Cette approche utilise la technique de dépôt chimique en phase vapeur où les NTC sont cultivés sur un substrat de silicium, d'aluminium ou d'autres catalyseurs (figure 8). Dans cette approche, on devrait choisir avec soin les paramètres de croissance des NTC pour que ces derniers soient exempts de blocages structurels tels que les particules de catalyseur ou des structures d'autres types, ce qui pourrait alors empêcher l'écoulement de l'eau à travers les NTC. Une fois les NTC cultivés pour atteindre le niveau désiré, les espaces entre les nanotubes de carbone sont infiltrés par un matériau imperméable afin de former une matrice continue. Enfin, le matériau de la matrice supérieure et le substrat sont enlevés pour permettre l'ouverture du CNT aux deux extrémités.

Malgré les avancées enregistrées au cours des dernières années dans le développement de cette catégorie de membranes, il y a encore des problèmes qui empêchent d'en produire de grandes quantités nécessaires pour la commercialisation. Ces défis concernent surtout l'alignement de ces nanoparticules dans une matrice hôte sans perturber l'alignement et l'inhibition de l'agglomération. (Kar et al., 2012).

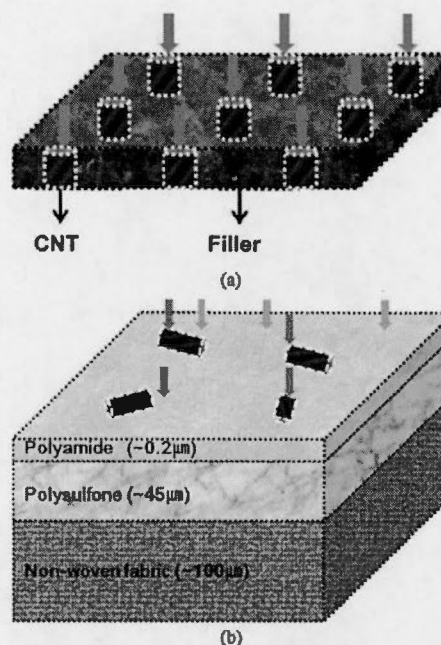


6.3.2 Membranes mixtes à NTC

En fait, cette catégorie de membranes connaissait des procédés de fabrication relativement simples, similaires aux procédés membranaires existants. Cette catégorie possède une structure similaire à celle des membranes à couche mince composite d'osmose inverse et de nanofiltration, où la couche supérieure est mélangée avec des NTC et un polymère tel qu'un polyamide (Ahn et al., 2012), à des pourcentages variables, par exemple avec le polysulfone (jusqu'à 5% en volume du poids) dans une membrane d'ultrafiltration (Choi et al., 2006).

Figure 6.2: Présentation schématique de (a)- MNTCva et (b)- MNTCm

(Ahn et al., 2012)



En fait, certaines études ont révélé que les membranes mixtes à NTC peuvent assurer un très bon flux pour le dessalement des eaux saumâtres. En outre, elles pourraient permettre d'atténuer l'encrassement biologique avec des NTC fonctionnalisés (Choi et al., 2006; Ratto et al., 2011; Kar et al., 2012) et de résister aux chlorines (Park et al., 2009). Cependant, il y a encore des défis importants et des problèmes qui doivent être résolus. Ces défis portent surtout sur la distribution et le positionnement aléatoire des NTC dans le mélange de la matrice et par conséquent, des problèmes de contrôle des paramètres assurant à la fois un bon flux et un bon taux de dessalement (Choi et al., 2006 et Park et al., 2009).

Conclusion

Malgré les efforts de développement menés pour l'intégration des membranes à base de NTC dans les procédés de purification et de dessalement des eaux, il est bien évident qu'il y'a encore d'importants défis à surmonter pour assurer le passage crucial du laboratoire vers la commercialisation et vers l'application à l'échelle industrielle (Tofighy et al., 2011; Ahn et al., 2012). La question de préparation des membranes NTC en cours de développement, constitue actuellement la question centrale en point de vue technique, sanitaire et environnemental, pour garantir une transition technologique sécuritaire dans le domaine de traitement des eaux.

Dans les chapitres suivants nous abordons l'ensemble de ces questions qu'il serait nécessaire de résoudre avant de mettre en œuvre cette nouvelle technologie.

CHAPITRE VII

CONSIDÉRATIONS PRATIQUES

Outre le coût de déploiement de la technologie qui dépend de la catégorie de la membrane NTC, trois autres questions importantes, selon Upadhyayula et al. (2009), doivent être abordées en vue de mettre en œuvre une nouvelle technologie de séparation membranaire à grande échelle: la faisabilité opérationnelle, la capacité de séparation, ainsi que la possibilité pour cette technologie de soutenir une utilisation à long terme avec des coûts de remplacement minimum. Selon Ahn et al. en 2012, ces trois questions peuvent être abordées au moyen de deux évaluations portant sur un module fabriqué. Il s'agirait d'évaluer d'abord, à court terme, les mesures de flux de l'eau et l'efficacité de l'élimination du sel, et ensuite d'examiner à long terme le taux de consommation d'énergie spécifique et la stabilité opérationnelle du module. Cependant, d'autres paramètres de fonctionnement doivent être examinés, notamment les désinfectants et le nettoyage chimique afin de valider la faisabilité opérationnelle du module. Enfin, il importe de s'assurer de la sécurité de la membrane NTC en termes d'éventuels impacts sur la santé et l'environnement, en examinant les problèmes potentiellement dus aux NTC qui pourraient être libérés des membranes pendant le processus de purification et de dessalement de l'eau (Upadhyayula et al., 2009 et Ahn et al., 2012).

7.1 Capacité de séparation

On peut définir le dessalement de l'eau comme étant simplement un processus d'élimination des minéraux dissous dans l'eau de mer, dans les eaux saumâtres ou dans l'eau traitée, responsables de la dureté de l'eau (Tofighy et al., 2011). Les deux

procédés à membranes les plus répandus pour le dessalement de l'eau sont la nanofiltration et l'osmose inverse (Dach, 2008), dont le diamètre des pores des membranes est de ($< 1 \text{ nm}$) pour l'osmose inverse, et ($> 1 \text{ nm}$ et $< 2 \text{ nm}$) pour la nanofiltration (Khulbe et al., 2008).

Les performances d'une membrane sont principalement mesurées par le flux d'eau et par l'efficacité de la membrane pour éliminer le sel dissout dans l'eau (Ahn et al., 2012). Elle sont aussi mesurées par sa sélectivité qui peut être déterminée par les facteurs majeurs suivants: 1) les effets stériques²⁵ entre les nanopores et le diamètre des ions hydratés, 2) l'équilibre de Donnan de la surface de la membrane qu'il s'agit du transport passif des molécules à travers la membrane (Donnan, 1995; Fornasiero et al., 2008). Donc, comparativement aux membranes conventionnelles d'osmose inverse et de nanofiltration, la paroi lisse et hydrophobe des NTC ainsi que le diamètre et l'alignement étroit des NTC, sont deux facteurs importants qui faciliteraient la circulation rapide et sans frottement des molécules d'eau (Thomas et McGaughy, 2008). Cependant, au plan manufacturier, Ahn et al. (2012) prétendent que pour avoir de meilleures performances d'une membrane NTC en matière de flux, de perméabilité et de sélectivité, les nanopores des membranes devraient être répartis de façon uniforme, homogène et distribuée dans une fourchette très étroite (croissance verticale des NTC dans le cas des membranes NTC verticalement alignés). Ainsi, le diamètre formé des nanopores devrait être le même sur toute la surface de la membrane. D'autres facteurs, déterminant aussi la qualité de la membrane, doivent être bien maîtrisés, dont, notamment : le choix des matériaux de la matrice et les additifs de fabrication de la membrane, la sélection d'un catalyseur approprié, la détermination d'une longueur et d'un type des NTC appropriés, la présence d'impuretés, etc. (Kar et al., 2012; Ahn et al., 2012).

²⁵ En effet, l'effet stérique provient des réactions électriques résultant du rapprochement des molécules les unes aux autres. La quantité d'énergie requise pour chevaucher le nuage électrique résultant de ce rapprochement des molécules, affecte la forme des molécules et donc sa mobilité à travers les pores nanométriques.

Selon Ahn et al en 2012, parmi les performances techniquement réalisables : en utilisant des NTC de diamètre de 1 nm et une densité de $2,5 \times 10^{11}$ par cm^2 pour les deux catégories des membranes NTC, il est plausible que le flux d'eau d'une membrane NTC verticalement alignés a pourrait atteindre (10 à 15 LMH/bar)²⁶ ce qui est 5 fois plus élevé que celui de l'osmose inverse. De même, le flux d'eau d'une membrane mixte à NTC est de 4,05 LMH/bar, qui est 1,5 fois plus élevé que celui de l'osmose inverse, avec une élimination du sel de $\geq 93\%$ (similaire à celle des membranes conventionnelles et une pression de 0,5-3,0 MPa. De plus, soit avec une réduction de 100% d'encrassement biologique pour une membrane NTC verticalement alignés qui est de 30% de plus par rapport à une membrane d'osmose inverse.

En matière de développement, la fonctionnalisation²⁷ ouvre de grandes possibilités pour profiter des avantages potentiels des nanotechnologies. Particulièrement pour les membranes à NTC, selon Kar et al. (2012), cette technique aiderait à obtenir des membranes ayant des caractéristiques intéressantes, notamment une séparation contrôlée et nettement améliorée ainsi que d'excellents résultats de décontaminations biologiques (bactéries et virus) et chimiques (métaux lourds) avec bien sûr, de forts flux et de perméabilité de l'eau à traiter.

7.2 La faisabilité opérationnelle

Comme nous l'avons souligné plus haut, plusieurs études ont mis en évidence la possibilité d'intégrer des membranes mixtes à NTC dans les procédés conventionnels

²⁶ LMH/bar (litre de liquide traversée/ m^2 de surface de la membrane / heure, sous une pression d'un bar) : unité de mesure de flux des liquides à travers une membrane.

²⁷ La fonctionnalisation est un traitement permettant à modifier les caractéristiques physicochimiques et électriques des nanotubes de carbone en créant des groupes fonctionnels sur leur surface (plus de détails dans le troisième chapitre de la troisième partie de ce mémoire).

de filtration et de dessalement de l'eau (Choi et al., 2006; Park et al., 2009; Ratto et al., 2011; Kar et al., 2012). Par ailleurs, l'intégration des membranes NTC verticalement alignés demeure une possibilité encore limitée dans la mesure où elles sont encore en cours de développement et qui pourraient exiger des procédés de fabrication adaptés pour les intégrer dans les procédés de traitement des eaux qui existent déjà.

Du point de vue énergétique, grâce à la nanofluidité des membranes NTC, le procédé à membranes NTC devrait exiger une faible consommation d'énergie comparativement aux procédés d'osmose inverse et de nanofiltration à membranes conventionnelles. Le procédé à membranes à NTC pourrait en effet fonctionner sans une pompe à haute pression, qui consomme une énorme quantité d'énergie (Mostafavi et al., 2009). En outre, la surface spécifique de la membrane nécessaire pour atteindre le volume ciblé du perméat²⁸ devrait diminuer, ce qui par conséquent, nécessiterait ainsi moins d'énergie que dans les autres procédés (Ahn et al., 2012). De plus, les opérations de modification comme la fonctionnalisation des NTC pourraient ajouter un plus à ces caractéristiques que présentent les NTC et aider à produire des membranes qui n'exigeraient que de faibles quantités d'énergie. Dans un tel cas, l'utilisation des membranes à base de NTC oxydés pourrait ainsi réduire les coûts d'énergie de dessalement par rapport aux coûts d'utilisation des membranes d'osmose inverse classiques (Tofigny et al., 2011). Cette membrane à NTC oxydés, affirment les mêmes auteurs, laisse miroiter de grandes promesses pour des applications de dessalement à grande échelle.

Enfin, les capacités diverses de purification et de dessalement qu'offrent les membranes NTC, la robustesse de la membrane et la possibilité d'un fonctionnement

²⁸ Le perméat : l'eau qui a traversé la membrane d'un processus de séparation membranaire (osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, etc.).

à longue durée dans les installations de traitement de l'eau (Upadhyaula et al., 2009), supporteraient considérablement leur faisabilité.

7.3 Coût des nanotubes de carbone

L'utilisation des nanotubes de carbone pour des applications diverses et à grande échelle a beaucoup influencé le développement des procédés de fabrication des nanotubes de carbone. Le procédé par dépôt chimique en phase vapeur est devenu le procédé le plus largement utilisé pour la production de grande quantité des nanotubes de carbone à moindre prix (Upadhyayula et al., 2009). Ce développement technique a beaucoup influencé la production de masse de nanotubes de carbone et ses possibilités de commercialisation et d'accessibilité accrue.

Actuellement, le volume de production s'est considérablement élargi comparativement aux années passées. Des compagnies telle que CNano, Thomas Swan, Showa, Arkema et Bayer MaterialScience's global CNT, etc. produisent des centaines de tonnes de nanotubes par an, et selon le rapport réalisé par Michal Gilly de ResearchMoz²⁹ aux États-Unis, publié en novembre 2013, sur le marché global des nanotubes de carbone, le taux annuel moyen de croissance de production des NTC augmenterait de 11.53% pendant la période de 2014-2018.

Suite à l'augmentation de la production des dernières années, les prix des NTC multi-parois à titre d'exemple sont passés de 200\$/g en 1999 à 700\$/kg en 2006 à moins de 100\$/kg en 2009 à 50\$/kg en 2012 (Johnson, 2013), en sachant que le prix dépend de la longueur, du diamètre, de la pureté des NTC, etc.

²⁹ Gilly Michal. 2013 (01 novembre) «Global Carbon Nanotubes Market 2014-2018». In *Materials* : le site de ResearchMoz. En ligne. <<http://www.researchmoz.us/global-carbon-nanotubes-market-2014-2018-report.html>>. Consulté le 20 novembre 2013.

Bref, la réduction progressive du prix des NTC influencera certainement et directement tout produit à base de NTC dont les membranes mixtes à NTC. Comme nous l'avons vu plus haut, ce type de membrane à base de nanotubes de carbone peut être facilement fabriqué et intégré dans le processus de fabrication des membranes conventionnelles et par la suite dans des infrastructures de filtration et de dessalement des eaux. Cependant, les membranes NTC verticalement alignés exigeraient peut-être des procédés de fabrication adaptés, par conséquent, l'estimation de leur prix est relativement difficile avant de produire des prototypes dont on pourra évaluer avec précision leur faisabilité et leur capacité de purification et de dessalement.

7.4 La possibilité de réutiliser les membranes de filtration

D'un point de vue économique, outre les coûts des membranes, ceux de leur entretien et de leur utilisation répétée figurent parmi les considérations essentielles à examiner pour un procédé de traitement des eaux, selon Ahn et al. (2012).

Comparativement aux membranes conventionnelles, les membranes NTC présentent un faible encrassement biologique ce qui peut réduire la nécessité de leur entretien (Ahn et al., 2012). De plus, en raison de la robustesse de la membrane assurée par les propriétés mécaniques que présentent les NTC (Upadhyaula et al., 2009), ainsi qu'en raison de leur capacité à supporter les techniques de régénération thermique (Brady-Estévez et al., 2008), ces membranes permettraient un fonctionnement de longue durée dans les installations de traitement des eaux. En comparaison, les membranes conventionnelles, à base d'acétate de cellulose, subissent des changements de propriétés de surface irréversibles causés par l'adsorption des bactéries (Brady-Estévez et al., 2008).

7.5 Aspects sanitaires et environnementaux

Selon Ahn et al. (2012), compte tenu des multiples couches (figure 10) et des accessoires supplémentaires des membranes NTC, il semblait qu'il y aurait peu de chance pour les NTC de passer à travers une membrane totalement intégrée dans un procédé de traitement. Cependant, l'un des problèmes susceptibles de se produire dans les installations de traitement des eaux est la perte des supports des adsorbants à partir des filtres après une utilisation répétée (Upadhyayula et al., 2009). De plus, il n'y a pas encore de directives adoptées pour une utilisation sécuritaire des membranes NTC pour la purification et le dessalement des eaux (Ahn et al., 2012).

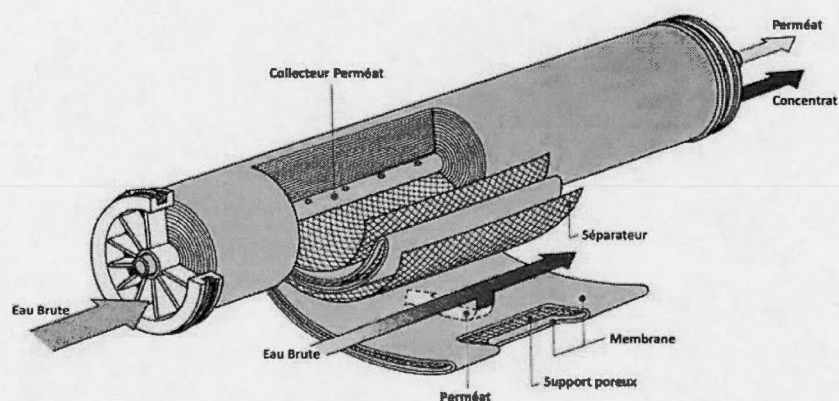


Figure 7.1: Coupe d'une membrane de nanofiltration

(Soiron, 2011)

Bref, en examinant la situation dans son ensemble, comme l'affirmaient Ahn et al. en 2012, une approche interdisciplinaire devrait être utilisée, afin d'établir une politique de développement de la technologie et de l'utilisation des membranes NTC. Donc, en plus de l'analyse des considérations pratiques de la mise en œuvre des membranes

NTC que nous avons vu dans ce chapitre, la nécessité d'examiner des impacts potentiels des NTC sur la santé et l'environnement s'impose, une question qui sera présentée dans les chapitres de la troisième partie de ce mémoire.

TROISIÈME PARTIE

EFFETS POTENTIELS DES NANOTUBES DE CARBONE SUR LA SANTÉ ET L'ENVIRONNEMENT

CHAPITRE VIII

EFFETS POTENTIELS DES NANOTUBES DE CARBONE SUR LA SANTÉ

Nous présentons dans cette partie, 47 études publiées au cours de la période 2000 et 2013, dont 38 études présentant l'état des connaissances relatives aux effets des NTC sur la santé, ce qui sera l'objet du premier chapitre, et 10 études présentant l'état des connaissances relatives aux effets des NTC sur l'environnement ce qui sera l'objet du deuxième chapitre. Un état des connaissances toxicologiques résultant des études les plus pertinentes, et selon les catégories d'impacts préidentifiées³⁰ pour la santé et pour l'environnement.

8.1 La toxicocinétique

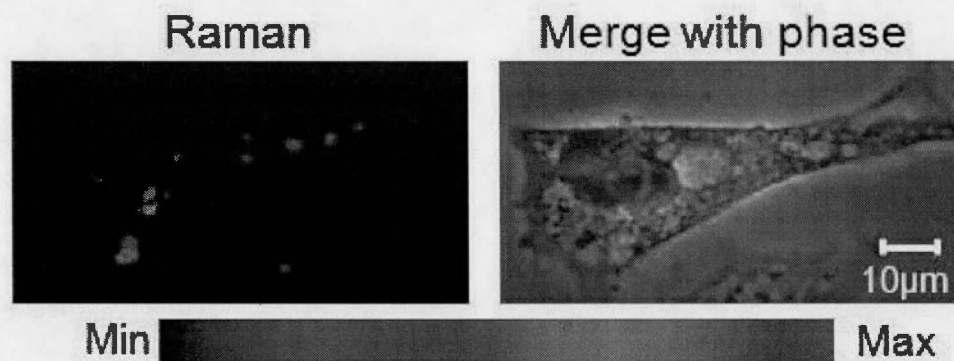
Pour réaliser des évaluations rigoureuses en matière de biosécurité des nanoparticules, nous devons comprendre d'abord les comportements et les effets de ces nanoparticules dans l'organisme, et donc examiner les informations sur leur absorption, sur leur distribution, sur leur métabolisme et sur leur excrétion, puis ensuite sur leur toxicité (Wang et al., 2011). Les études présentées dans cette section portant sur la toxicocinétique, sont sélectionnées pour leur qualité à savoir leur validité interne, de leur validité externe, la pertinence de l'analyse des données et la qualité de la présentation, ce qui permet de renforcer la qualité de notre mémoire. En outre, les études présentées dans cette section, sont sélectionnées surtout pour leur caractère explicatif aidant par la suite à la compréhension de la toxicité des nanotubes

³⁰ Plus de détails sur la figure 1.

dé carbone. Ces études représentant les dernières connaissances sur les quatre éléments de la toxicocinétique. Ces études, menées entre 2000 et 2013 ont été réalisées en majorité *in vitro* ou sur des mammifères à partir de modèles *in vivo*.

8.1.1 L'absorption

- En 2005, Shi Kam et Dai ont étudié l'utilité et l'application potentielle des NTC mono-parois pour le transport des médicaments *in vitro*. Selon les auteurs, les protéines ont révélé être facilement transportées à l'intérieur des différentes cellules des mammifères avec des NTC mono-parois agissant en tant que transporteurs passant la membrane cellulaire par endocytose. Une fois libérées des endosomes, les protéines-NTC intériorisées conjuguées ont pu entrer dans le cytoplasme des cellules et exécuter des fonctions biologiques.
- En 2011, Yaron et al. ont étudié l'absorption cellulaire des NTC monoparois, de ~145nm de longueur, stabilisés par copolymère pluronique, à travers une série de cellules. Des NTC marqués par fluorescence localisés dans les endosomes ont été observés. L'examen spectroscopique a montré une réduction dramatique de l'absorption des NTC dans les cellules à 4 °C comparativement à 37 °C. Selon les auteurs, ces résultats suggèrent une endocytose dépendant de l'énergie thermique. Les chercheurs ont aussi examiné la possibilité de pénétration physique non spécifique des NTC à travers les membranes plasmiques, et ils ont observé les NTC stabilisés associés aux membranes, mais ceux-ci n'avaient pas l'énergie d'insertion suffisante pour pénétrer à travers les membranes, ce qui leur a fait conclure que les NTC mono-parois pénètrent dans les cellules par endocytose et non pas par pénétration membranaire.



NTC mono-parois localisées dans les cellules, visualisées par spectroscopie Raman Confocale (Yaron et al., 2011)

Bien que de nombreuses études ont montré que les NTC peuvent pénétrer à l'intérieur des cellules par endocytose (Shi Kam et al., 2004; Shi Kam et Dai, 2005; Kaiser et al., 2008; Yaron et al., 2011), certaines études et rapports ont suggéré que les NTC ne peuvent jamais déclencher l'endocytose en raison de leur faible diamètre et en raison de la cinétique de formation des endosomes. Cependant, l'endocytose est le mécanisme communément suggéré de l'absorption cellulaire (Yaron et al., 2011).

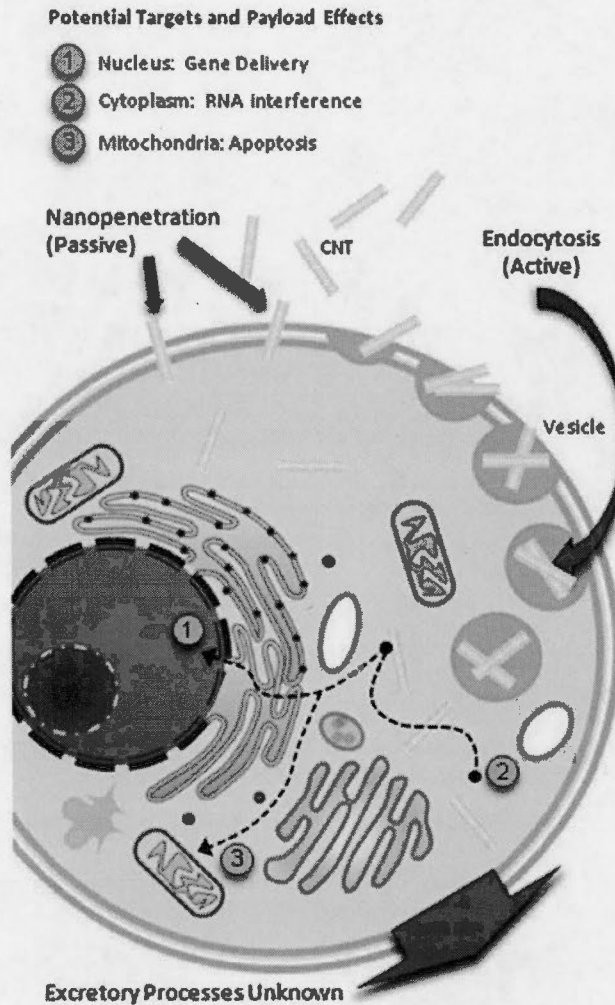


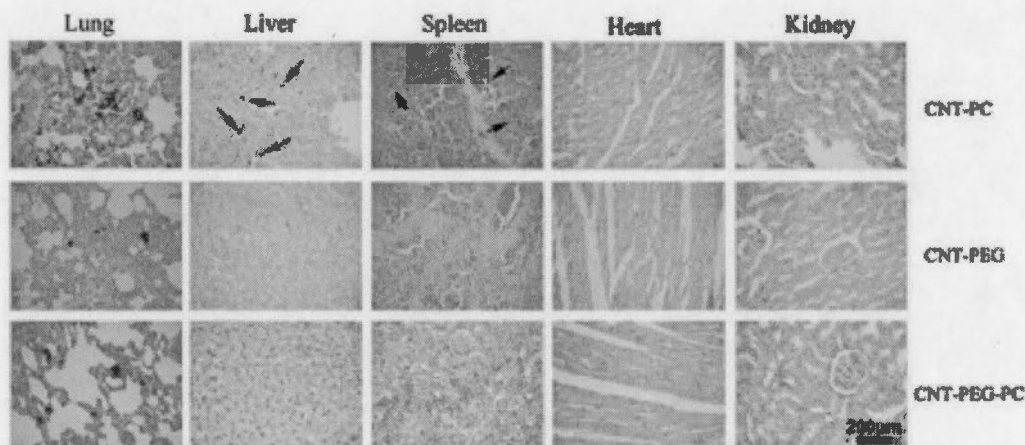
Figure 8.1 : Les mécanismes possibles des interactions des NTC avec la cellule (Firme et Bandaru, 2010)

8.1.2 La distribution

Plusieurs études ont démontré que de nombreux types de nanoparticules peuvent atteindre la circulation systémique et traverser les barrières des parois cellulaires après inhalation, ingestion ou injection intraveineuse, et avec une large distribution et accumulation dans les poumons, les reins, le foie et d'autres organes (Wang et al., 2004; Singh et al., 2005; McDevitt et al., 2007; Guadagnini et al., 2011).

- En 2004, pour la première fois, une étude offre une analyse quantitative des NTC accumulés dans des tissus animaux. Wang et son équipe ont étudié la distribution des NTC mono-parois hydroxylés, radiomarqués, administrés par voie intrapéritonéale chez des souris. Ils ont constaté que les NTC mono-parois se sont déplacées facilement entre les compartiments et les tissus du corps.
- En 2005, Monteiro-Rivière et al. ont étudié les interactions des NTC multi-parois avec des cellules humaines *in vitro*. Des Kératinocytes de l'épiderme humain ont été exposées à 0,1, 0,2 et 0,4 mg/ml de NTC pendant 1, 2, 4, 8, 12, 24 et 48h. En examinant ces cellules humaines par microscopie à transmission électronique, les auteurs ont constaté la présence de ces nanoparticules sans modifications chimiques dans les vacuoles cytoplasmiques à tous les points des temps étudiés.
- En 2010, une étude *in vivo*, menée par Li et son équipe porte sur la toxicité aiguë des NTC multi-paroi chez les rats. Les NTC multi-parois ont été modifiés avec trois types de groupements hydrophiles. Basées sur la bonne dispersion des NTC dans de l'eau, des doses de ces dérivés des NTC sont injectées par voie intraveineuse chez des rats. Les résultats des examens pathologiques ont montré que la plupart des dérivés des NTC injectés ont

été accumulés dans les poumons, tandis que d'autres ont été dispersés dans tout l'organisme, entraînant ainsi une distribution plus large dans le foie et la rate.



Coloration des tranches de poumon, du foie, de la rate, du cœur et des tissus rénaux à la dose de 100 mg/kg. Les organes des rats tués au 7^e jour après le traitement avec des dérivés des NTC. (Li et al., 2010)

- En 2010, une étude est faite par Tabaran afin d'évaluer la pharmacocinétique de la distribution des nanotubes de carbone mono-paroi et le stress oxydatif induit par leur administration chez le rat Wistar. Des quantités de NTC mono-paroi ont été observées dans la rate, les poumons, les reins et le foie.

8.1.3 Le métabolisme

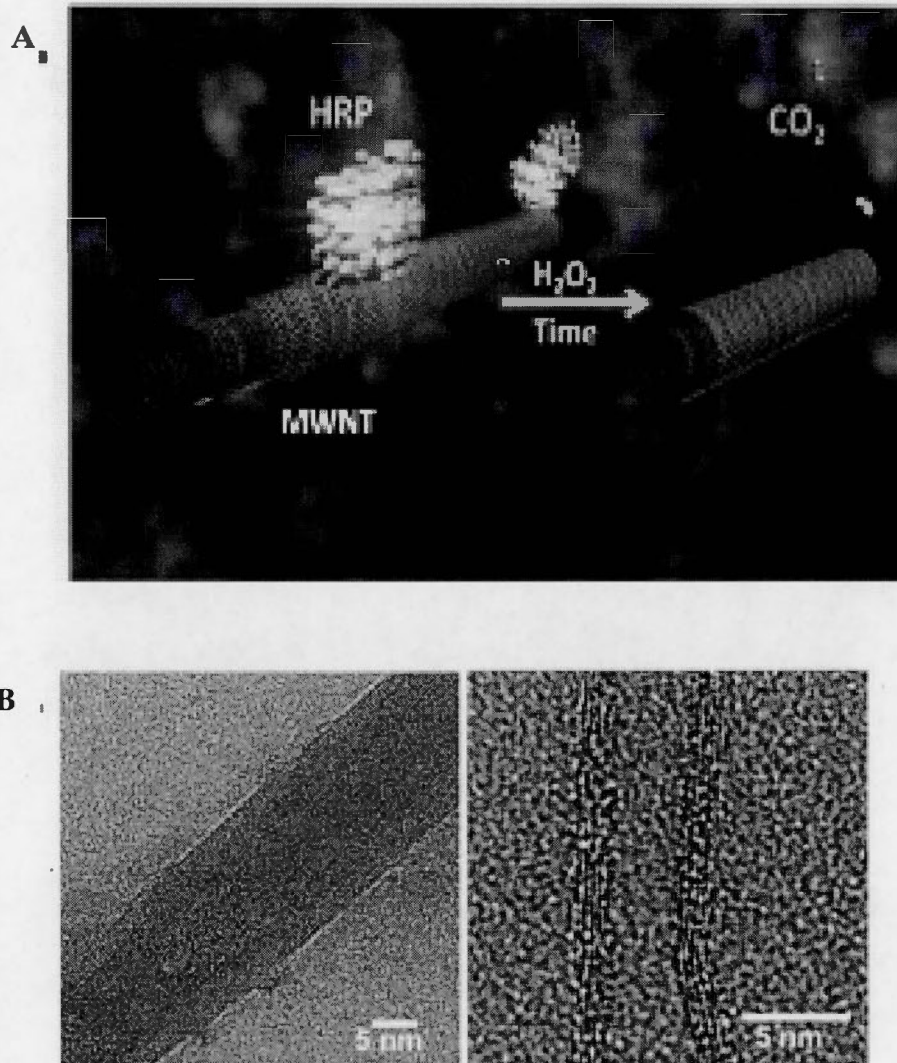
Avoir des informations valides sur le comportement biologique des NTC, sur leur toxicité, leur métabolisme, leur biodégradation et leur pharmacocinétique suscite et préoccupe largement les chercheurs-es du monde des nanotechnologies, et surtout ceux et celles qui travaillent sur leurs applications médicales. Dans un domaine comme celui des nanofiltres de carbone pour l'eau, on comprend l'importance de telles données pour tenter d'estimer les risques pour la santé des populations et des individus.

- Avant 2008, les études faites sur le métabolisme et la biodégradation des NTC étaient pratiquement inexistantes (Ostiguy et al., 2008a). Cependant, Deng et al. en 2007, en étudiant *in vivo*, la biodistribution et les voies de translocation des NTC administrés dans des souris, ont observé par microscopie à transmission électronique, à la fois des NTC mono- et multi-parois piégés dans les poumons des souris pendant plus de quatre semaines, et même aussi longtemps que trois mois. Cela sera ensuite expliqué par Yang et al. en 2012, qui souligneront que les squelettes des NTC sont relativement plus stables par rapport aux différents groupes fonctionnels chimiques, ce qui suggère que les NTC sont très stables aux traitements par les acides et les acides forts (HNO_3 , HCl et H_2SO_4), et résistent aussi au traitement à l'ultrasonification³¹ pendant le processus de leur purification. Selon les auteurs, cela confirme leur forte stabilité. L'accumulation à long terme des NTC dans les organes *in vivo*, et cela sans être métabolisés est observée aussi par d'autres chercheurs (Liu et al., 2008; Kim et al., 2010; Hirose et al., 2011, et d'autres), ce qui démontre leur forte stabilité.

³¹ L'ultrasonification est une technique de dispersion ultrasonique, appliquée surtout dans le processus de purification des nanotubes de carbone.

- En 2008, Allen et al. ont étudié la biodégradation des NTC mono-parois par catalyse enzymatique en incubant des NTC mono-parois avec l'enzyme HRP (horseradish peroxidase) naturelle et d'origine végétale (*Armorada rusticana*), et de faibles concentrations de H_2O_2 (40 μM) à 4°C pendant 12 semaines. Ils ont constaté une augmentation de la dégradation de la structure des NTC. Selon les auteurs, cette étude offre des possibilités prometteuses pour l'environnement, pour que les NTC soient dégradés avant d'être rejetés.
- En 2010, Kagan et son équipe ont montré que l'hypochlorite (ClO^-) et les radicaux des intermédiaires réactionnels d'une enzyme d'origine humaine (myeloperoxydase), catalysent la biodégradation des NTC mono-parois *in vitro* dans les granulocytes neutrophile du sang, et à moindre degré dans les macrophages.

En fait, la bioaccumulation des NTC a été longtemps considérée comme le principal facteur contribuant aux effets toxiques de ces nanomatériaux dans l'organisme (Yang et al., 2008; Kotchey et al., 2012). Jusqu'aujourd'hui, deux enzymes de peroxydase (HRP et myeloperoxydase) ont été étudiés pour la biodégradation des NTC. D'autres efforts sont encore nécessaires pour mieux comprendre cette question centrale de la toxicité des NTC.



Présentation schématique et images haute résolution de NTC multi-parois (B -1 : NTC multi-parois avant la dégradation enzymatique. B-2 : NTC multi-parois après 60 jours de dégradation enzymatique (Zhao et al., 2011)

En fait, la découverte des processus de dégradation enzymatique des NTC, a ouvert de nouvelles opportunités pour la réglementation de l'utilisation et de l'exploitation des NTC en aidant à définir leur traitement avant rejet en pré-

identifiant leur destin dans l'environnement. Ainsi, la mesure dans laquelle les NTC sont biodégradables peut être un déterminant majeur de l'ampleur et la gravité des réactions inflammatoires associées chez les individus exposés (Kotchey et al., 2012).

8.1.4 L'élimination (l'excrétion)

Bien que les études et les données quantitatives d'excrétion des NTC sont très rares, la détection des NTC piégés dans les différents organes ayant des fonctions de filtration (foie, reins, rate, etc.) montre qu'ils étaient encore présents quelques mois après leur exposition soit trois mois (Yang et al., 2008; Liu et al. en 2008;) et quatre mois (Schipper et al., 2008). Cela laisse à penser que l'excrétion des NTC est très lente (Barton et al., 2006; Yang et al., 2008; Wang et al., 2011).

Bien que certaines études confirment l'excrétion des NTC, beaucoup plus d'efforts sont encore nécessaires pour développer nos connaissances sur le comportement des NTC à l'intérieur de nos corps et surtout celles concernant la capacité de l'organisme à les excréter.

- Lors de l'étude de Liu et al. en 2008, des NTC mono-parois ont été détectés par Spectroscopie Raman dans l'intestin, les selles, les reins et la vessie des souris après deux mois de l'injection des NTC mono-parois par voie intraveineuse.
- En 2011, Zhan et al. ont étudié *in vivo*, la biodistribution des NTC multi-parois et les nanoplaquettes de l'oxyde de graphène, ainsi que l'impact histologique des NTC en passant par la circulation systémique et leurs voies d'excrétion. Les résultats des expériences faites sur des souris indiquent que les NTC multi-parois ont été

principalement excrétés par les selles plutôt que par l'urine. Les auteurs affirmaient que les taux d'excrétion des nanomatériaux *in vivo* dépendent de leur composition et des modifications chimiques. Cela est cité par Wang et al. en 2011 en affirmant que l'excrétion des NTC est régie par la fonctionnalisation chimique des NTC qui, bien conçue peut éviter l'absorption des NTC par les cellules du système réticulo-endothélial (phagocytes) et par conséquent, faciliter l'excrétion des NTC.

- Des NTC multi-parois ont été presque entièrement éliminés par des *Daphnia magna* nourris d'algues au cours d'une expérience d'élimination durant 48h, faite par Petersen et al. en 2010.

Conclusion

Les NTC ont prouvé leur pouvoir de pénétrer dans l'organisme en traversant ses barrières extérieures, la peau (voie cutanée) ou la muqueuse des poumons (par inhalation) ou de l'intestin (voie digestive). Ce transfert de l'extérieur vers l'intérieur dépend du type de nanotube de carbone (mono- ou multi-parois), de la taille, de la pureté, de traitements auxquels ils ont été soumis, et donc des propriétés physicochimiques particulières de ces nanoparticules. Au moyen de la peau, du système respiratoire, du sang et du système digestif, les nanoparticules arrivent aux organes et aux tissus du corps.

Au niveau cellulaire, l'endocytose est le mécanisme communément suggéré de l'absorption cellulaire des NTC (Yaron et al., 2011). En ce qui concerne leur métabolisme, plusieurs études suggèrent que les NTC sont très stables et résistants au métabolisme. Leur bioaccumulation dans le corps et leur excrétion

lente demeurent parmi les facteurs contribuant le plus à la toxicité des NTC dans l'organisme vivant.

8.2 Effets selon les catégories d'impacts

Nous présentons ici des études *in vivo* sur des mammifères, des microorganismes, et d'autres études *in vitro*, faites sur des cellules animales et parfois sur des cellules humaines.

Notons ici qu'une étude présentée sous une catégorie d'impact donné, pourrait être incluse dans une ou plusieurs autres catégories. Pour éviter la répétition, nous ne présentons chacune des études qu'une seule fois mais nous prenons en compte l'ensemble des impacts dans la conclusion.

8.2.1 Toxicité systémique

- En 2008, Schipper et al. ont examiné la toxicité aiguë et chronique des NTC mono-parois fonctionnalisés chez un petit groupe des souris pendant quatre mois³². Les NTC fonctionnalisés injectés dans la circulation sanguine des souris persistaient au sein des cellules macrophages du foie et de la rate durant les quatre mois sans causer aucune toxicité.
- Compte tenu des grandes capacités des NTC multi-parois à l'absorption des contaminants organiques (tels que le benzène) et à la formation des combinaisons (NTC-benzène), Li et al. en 2008, ont étudié la toxicité

³² En l'absence des prédateurs, il est bien connu que l'espérance de vie d'une souris est de deux ans et plus. Par conséquent, nous notons ici qu'une durée de quatre mois, ne peut permettre de faire une étude de toxicité chronique significative.

aiguë des NTC multi-parois seuls et en combinaison avec le benzène dans le but d'examiner le rôle que jouent les contaminants organiques dans la toxicité des NTC. Les résultats de cette étude indiquent que la toxicité pulmonaire aiguë induite par les NTC multi-parois, est renforcée beaucoup plus après qu'ils aient formé des combinaisons avec le benzène, et même avec de faibles doses de benzène.

- En 2010, dans une étude de Kim et al. des NTC multi-parois ont été administrés dans les poumons des souris par voie intra-trachéale pour déterminer la toxicité pulmonaire aiguë et chronique. Les expériences ont été faites sur des souris C57BL/6 de sexe mâle, 6 souris/groupe, pour des durées de 24h, 1 semaine, 2 semaines, 4 semaines et 4 mois³³. Les résultats démontrent que les NTC multi-parois ont induit une inflammation granulomateuse. La durée et le motif de l'inflammation semblent varier selon les types de NTC auxquels les animaux sont exposés.
- Étant donné que de nombreuses études expérimentales montrent que les NTC ont le potentiel de provoquer des effets indésirables notamment des effets pulmonaires, mais aussi la fibrose et la génotoxicité dans les cellules épithéliales, Muller et al. en 2008, ont voulu explorer les déterminants physicochimiques de ces réponses toxiques. Les auteurs ont évalué la réponse à 3 jours et à 60 jours chez des groupes de 5 rats Wistar femelle par groupe et par expérience, après l'administration par voie intratrachéale des NTC multi-parois modifiées soit par traitement thermique (réduction des métaux oxydés et l'élimination des métaux et défauts structurels) ou

³³ En plus des courtes durées de quatre mois ou moins pour les tests de toxicité chronique, l'absence de l'utilisation homogène des deux sexes des sujets modèles dans les expériences, constitue aussi une difficulté pour l'analyse des résultats de ces études et sert négativement la fiabilité de plusieurs expériences de toxicité.

soit par broyage des NTC (introduction des défauts structuraux). Les résultats de ces expériences montrent que la toxicité pulmonaire aiguë et la génotoxicité des NTC ont été réduits chez les rats traités par les NTC traités au chauffage par rapport à ceux traités par des NTC subis au broyage, ce qui indique selon les auteurs que la toxicité des NTC serait renforcée par la présence des sites défectueux.

- En 2011, Hirose et al. ont étudié la toxicité des NTC mono- et multi-parois chez des rats (6 rats par groupe par expérience), administrés par voie orale, au moyen des doses répétées durant 28 jours. Les doses administrées étaient de 12,5 mg/kg/jour pour les mono-parois, de 50 mg/kg/jour pour les multi-parois, celles-là pour les doses maximales, et de 1/10 (un dixième de la dose max) et de 1/100 (un centième) pour les moyennes et faibles doses respectivement pour les deux types des NTC. Les résultats ont démontré qu'aucun traitement n'a conduit à des changements liés au poids corporel, ou aux comportements et aux paramètres biochimiques sanguins pour les deux types de NTC. Quelques changements mineurs avec une signification statistique dans la composition des cellules, le poids des organes et le volume de l'urine ont été détectés, mais aucun changement pathologique significatif n'a été observé.

8.2.2 Irritation des yeux

- En 2009, Kishore et al. ont étudié l'évaluation de l'irritation potentielle cutanée et oculaire *in vitro* et *in vivo* de deux tailles (MWCNT 1: 5-8 μm de longueur avec 3-8 nm de diamètre interne et de 140 ± 30 nm de diamètre externe ; Produit no. 659258) et (MWCNT 2: 1-10 μm de longueur avec 2-6 de diamètre interne et de 10-15 nm de diamètre externe;

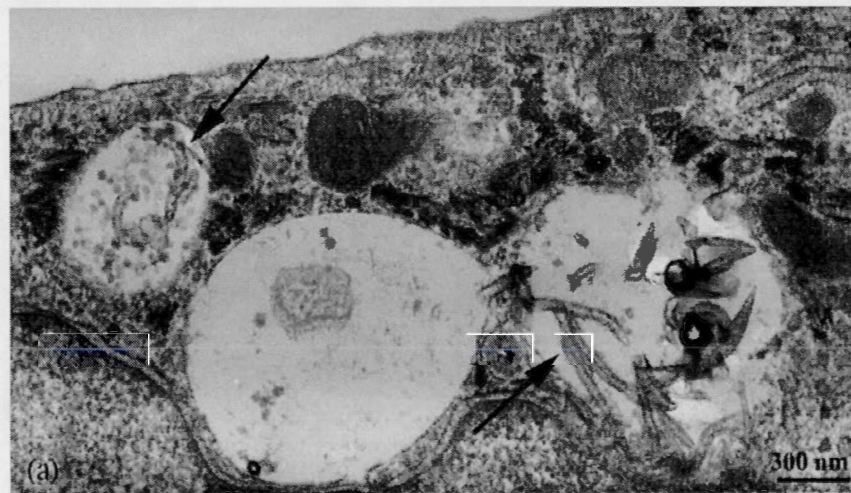
Produit no. 677248 de la firme Sigma-Aldrich, ÉU) des NTC multiparois. Les résultats des études de la toxicité d'irritation oculaire aiguë, ont montré une rougeur conjonctivale réversible, tandis que les études d'irritation cutanée aiguë ont indiqué que les deux NTC des deux tailles étaient non-irritants pour la peau des lapins ni *in vivo* ni *in vitro*.

- En 2011, Ema et al. ont étudié l'irritation cutanée et oculaire et la sensibilisation de la peau aux NTC. Leurs expériences ont été faites sur des lapins mâles, et en groupes de 10 lapins pour chaque expérience pour quatre points du temps (1h, 24h, 48h et 72h). Les expériences ont été faites en utilisant deux produits constitués de NTC mono-parois et deux produits composés de NTC multi-parois en ce qui concerne l'irritation cutanée et oculaire, et sur des cochons d'Inde mâles pour la sensibilisation de la peau. Selon les auteurs, les conditions de leurs expériences respectent les Lignes directrices de l'OCDE³⁴ régissant les essais de produits chimiques. Donc les concentrations des NTC dans les substances utilisées étaient les maximums autorisés pour l'administration. Les deux produits des mono-parois et l'un des produits des multi-parois n'ont pas été irritants ni pour la peau ni pour les yeux, l'autre produit a provoqué un érythème très léger après 24h, mais pas après 72h et une rougeur de la conjonctive et une hyperémie des vaisseaux sanguins après 1h, mais pas après 24h. D'après ces résultats, des informations complémentaires sont nécessaires pour préciser le risque d'irritation et de sensibilisation déclarent-ils les auteurs.

³⁴ (Effet irritant/corrosif aigu sur la peau, test no. 404, adopté le 24 avril 2002), (Effet irritant/corrosif aigu sur les yeux, test no. 405, adopté le 24 avril 2002) et (Sensibilisation de la peau, test no. 406, adopté le 17 juillet 1992) Disponibles en ligne < http://www.oecd-ilibrary.org.proxy.bibliotheques.uqam.ca:2048/environnement/lignes-directrices-de-l-ocde-pour-les-essais-de-produits-chimiques-section-4-effets-sur-la-sante_20745842;jsessionid=b71f3idnbl5i9.x-oecd-live-01>. Consulté le 17 mars 2013.

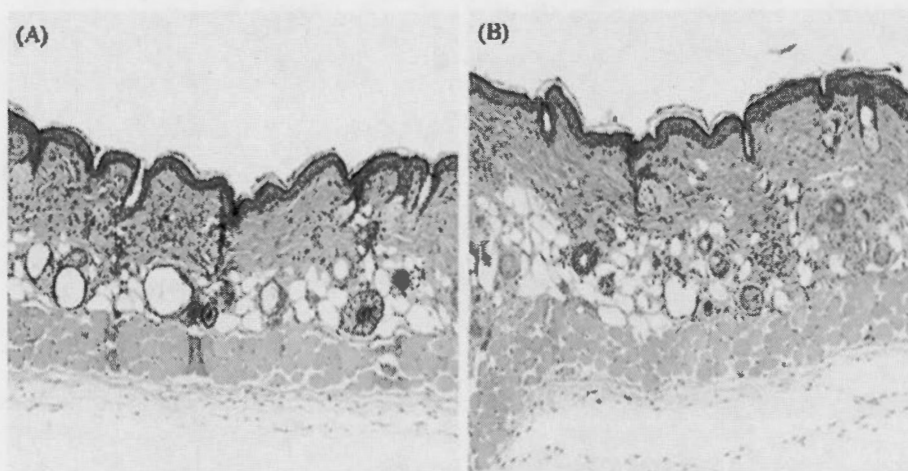
8.2.3 Effets sur la peau

- En 2005, Monteiro-Riviere et son équipe ont exposé des kératinocytes de l'épiderme humain à 0,1, 0,2, et 0,4 mg/ml de NTC multi-parois pendant 1, 2, 4, 8, 12, 24 et 48 h. La présence des NTC dans les cellules épidermiques a été examinée par microscopie à transmission électronique. Les chercheurs rapportent que sans modification chimique, les NTC examinés étaient présentes dans les vacuoles cytoplasmiques des cellules à tous les points du temps étudiés, ainsi ces nanoparticules ont également induit la libération de cytokine pro-inflammatoire. Ces données montrent clairement d'après ces chercheurs que les NTC multi-parois sont capables à la fois à se localiser à l'intérieur des cellules et à l'ouverture d'une réponse d'irritation dans une cellule épithéliale cible qui compose une voie d'exposition.



Microphotographie des kératinocytes épidermiques humaines par Microscopie à transmission électronique. Localisation intracellulaire des NTC. Les flèches représentent les NTC présentes dans les vacuoles d'une cellule. (Monteiro-Riviere et al., 2005)

- En 2009, Murray et al. ont mis l'hypothèse suivante: la toxicité des NTC mono-parois peut dépendre du métal (en particulier le fer) contenu dans les NTC via la capacité du métal à interagir avec la peau, lancer du stress oxydatif et induire des facteurs de transcription redox-sensibles qui ont donc une incidence menant à l'inflammation. Pour tester cette hypothèse, les effets des NTC ont été évalués à la fois *in vitro* et *in vivo* en administrant quotidiennement à des groupes de souris des doses de 40 μ g, 80 μ g ou 160 μ g/souris, durant une durée de cinq jours, en utilisant des NTC non purifiés et partiellement purifiés. Les résultats de ces expériences indiquent que l'exposition aux NTC mono-parois non purifiés, induit la production des radicaux libres causant du stress oxydatif et de l'inflammation, et causant ainsi la toxicité cutanée.



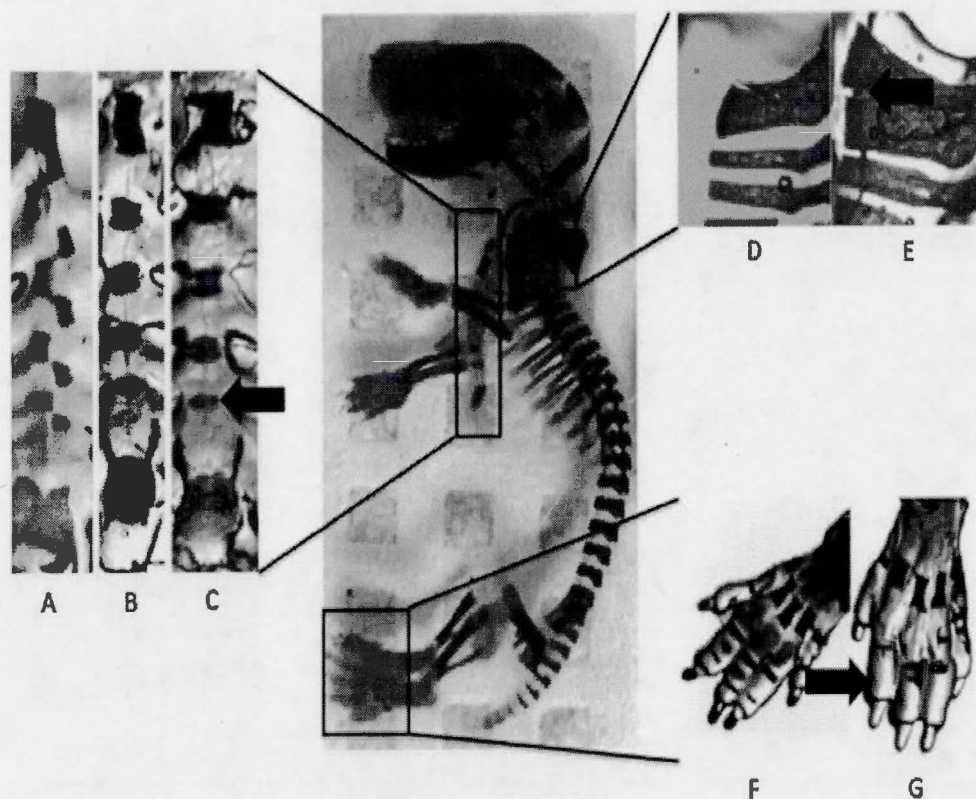
Microphotographies de la peau d'une souris traitée par NTC mono-parois non purifiés. (A) témoin, (B) NTC mono-parois non purifiés (160 g / souris)

(Murray et al., 2009)

8.2.4 Effets sur la reproduction et le développement des organes

- En 2011, Lim et al. ont examiné les effets potentiels des NTC multi-parois sur des rates femelles gestantes (Sprague-Dawley) et sur le développement embryo-fœtal chez ces rates. Des NTC multi-parois ont été administrés par gavage à 36 rates (12 rates par groupe, et un groupe de 12 rates comme témoin) à 40, 200 et 1000 mg/kg/jour. Toutes les femelles ont été soumises à la césarienne au 20^e jour de gestation et les fœtus ont été examinés pour les anomalies morphologiques. Les résultats ont montré que tous les animaux ont survécus à la fin de l'étude. Une diminution du poids du thymus a été observée dans le groupe recevant la dose la plus élevée. Cependant, le poids corporel, la consommation alimentaire et l'équilibre oxydant-antioxydant maternel dans le foie n'ont pas été affectés par le traitement avec les NTC multi-parois. Pas de différences de traitement liées à l'indice de gestation, les morts fœtales ou des pertes de poids fœtaux et placentaires, n'ont pas été observées entre les groupes. L'examen morphologique des fœtus n'a démontré aucune différence significative dans l'incidence des anomalies entre les groupes.
- En 2011, Philbrook et al. ont étudié les effets des NTC hydroxylés sur la reproduction et le développement des organes dans les deux espèces modèles, la drosophile et la souris CD-1. Les résultats ont montré que les NTC n'avaient aucun impact mesurable sur la drosophile, tandis que sur les souris, une dose orale unique de NTC (10 mg/kg) administré à des femelles CD-1 gestantes pendant l'organogenèse a considérablement augmenté le nombre de résorptions et a abouti à des anomalies morphologiques et squelettiques fœtales. Notons ici le manque de cohérence entre les résultats de cette étude et les résultats de l'étude précédente de Lim et al. en 2011 portant sur le même sujet. Ce manque de

cohérence peut-être expliqué par l'absence des normes et de protocoles d'expérience spécifiques aux nanoparticules pour réaliser ces travaux, ainsi que pour d'autres études de sujets similaires.

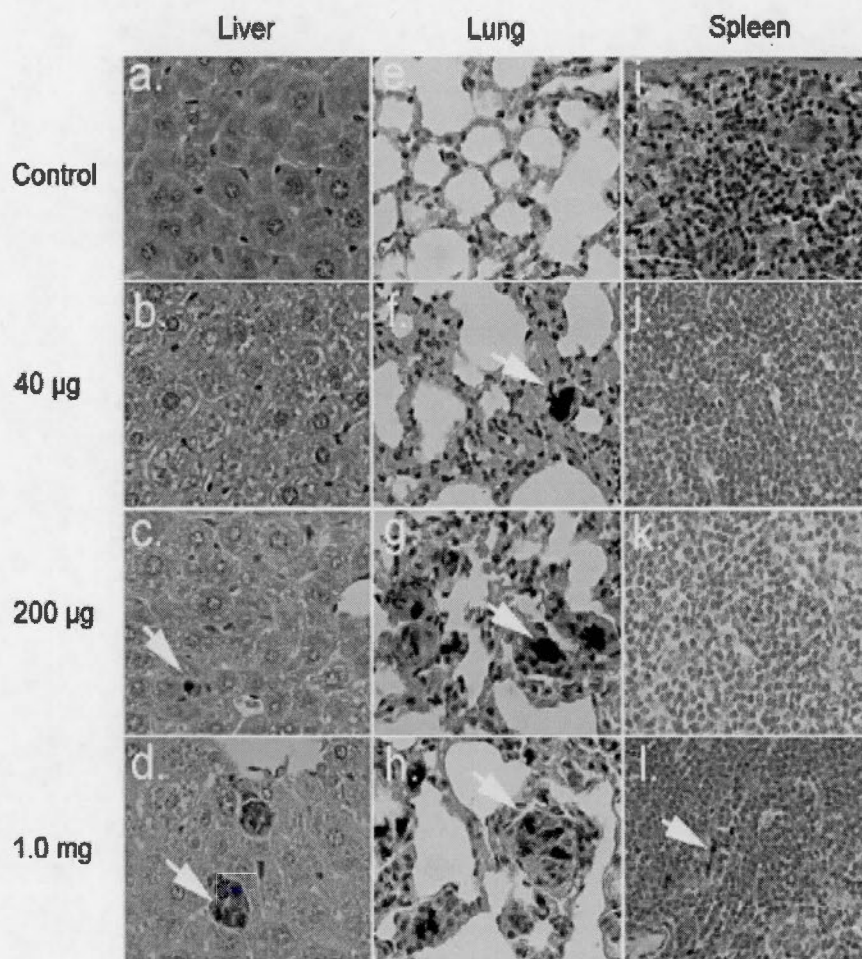


Les anomalies squelettiques observées chez les fœtus de souris suite à une exposition prénatale à 10 mg/kg de NTC fonctionnalisés. (A) sternum sous forme de vilbrequin; (B) sternum (témoin); (C) ossification réduite de sternum; (D) vertèbres cervicales (témoin); (E) vertèbres cervicales fourchues (C2); (F) phalanges (témoin); (G) ossification réduite des phalanges. Les flèches indiquent des anomalies squelettiques (Philbrook et al., 2011).

8.2.5 Effets sur les organes

- En 2008, Jos et al. ont étudié la cytotoxicité des NTC mono-paroi sur les cellules linéaires intestinales humaines (Caco-2). Les cellules ont été exposées à des concentrations comprises entre 0 et 1000 µg/ml de NTC mono-parois. Après 24 h d'exposition, des effets toxiques ont été enregistrés. Les résultats ont montré des effets dose-effet dans tous les cas étudiés montrant une sensibilité accrue.
- En 2008, dans le but de contribuer à limiter le cercle d'incertitudes quant aux applications biomédicales sécuritaires des NTC mono-parois, tels que l'administration de médicaments et le traitement du cancer, Yang et al. ont étudié l'accumulation sur trois mois, et la toxicité des NTC mono-parois dans les principaux organes (tels que le foie, les poumons et la rate) chez la souris. Les NTC mono-parois ont été injectées par voie intraveineuse. Selon les résultats de ces expériences, l'accumulation des NTC à trois mois n'a montré qu'une faible toxicité sur les souris. Les observations histologiques ont montré une légère inflammation, ainsi qu'une infiltration des cellules inflammatoires dans les poumons a eu lieu, par contre les indicateurs immunologiques sériques sont restés inchangés, et aucune apoptose (mort de cellules) n'a été induite dans les principaux organes. En 2010, une étude faite par Tabaran et al. dont le but est alors d'évaluer la pharmacocinétique de la distribution des NTC mono-paroi et le stress oxydatif induit par leur administration chez 65 rats Wistar mâles. Les tissus des rats ont été analysés par microscope confocal à balayage laser et par Spectroscopie Raman après 3, 6, 24 et 48h. Après 48h, des quantités de NTC mono-paroi ont été observées dans la rate, les poumons, les reins et le foie. Il n'y avait aucune accumulation dans le pancréas et le cerveau. Les chercheurs affirmaient que malgré tous les marqueurs de stress

oxydatif qui ont augmenté par rapport aux rats témoins, aucun changement morphologique n'a été constaté dans tous les tissus.



Observation histopathologique (x400) des organes de souris après 90 jours d'une exposition par voie intraveineuse à des doses déférentes. Les flèches blanches indiquent les agrégats des NTC (Yang et al., 2008).

- En 2011, Chen et Ge ont administré six différentes préparations de NTC mono- et multi-parois dans les poumons des rats hypertendus pour étudier les réponses du système pulmonaire et cardio-vasculaire, ainsi que le rôle que jouent les résidus des métaux existants avec les NTC. Les examens pathologiques et les analyses biochimiques ont permis de suggérer que l'exposition respiratoire des personnes souffrant des maladies cardiovasculaires peut induire à des réponses aiguës. Ainsi, la coexistence des résidus métalliques dans les NTC étudiés peut aggraver leurs effets indésirables.
- En 2012, Tang et son équipe ont étudié la toxicité à court (24h) et à long terme (12 mois) des NTC multi-parois (50 - 200 nm de longueur) *in vivo* et *in vitro* sur 138 souris (21 groupes expérimentaux). Les résultats de leurs expériences comparativement avec le groupe témoin, n'ont montré aucune différence ni *in vivo* et ni *in vitro* sur les réponses inflammatoires, du système de coagulation, ou des fonctions d'organes vitaux même après 12 mois. En outre, ils n'ont trouvé aucune toxicité de ces nanotubes sur la production du sperme de souris mâle ou de la mutagenèse à long terme. Donc, selon les auteurs, les NTC mono- et multi-parois ont affiché une bonne biocompatibilité, rendant leurs applications futures en biologie et en thérapie clinique comme un transporteur pour l'administration des médicaments, fort possible.

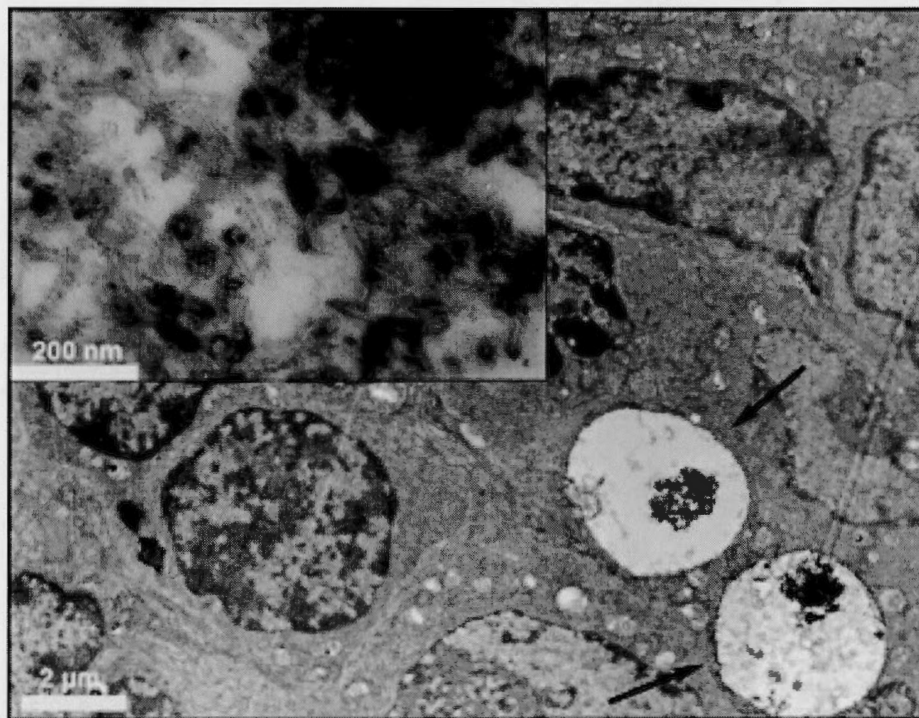
8.2.6 Génotoxicité

- En 2011, Dong et al. ont étudié les effets toxicologiques des modifications chimiques de la surface des NTC mono-parois par fonctionnalisation afin de comprendre les mécanismes de la toxicité moléculaire de ces

nanoparticules. Ils ont exposé pendant 24h, des cellules macrophages (RAW264.7) à des concentrations différentes de NTC fonctionnalisés et non fonctionnalisés. Les résultats ont montré que les NTC fonctionnalisés ont pu pénétrer la membrane cellulaire et se regrouper dans le cytoplasme et à l'intérieur du noyau, entraînant ainsi une toxicité accrue. En outre, les NTC fonctionnalisés ont pu modifier l'expression des gènes liés au ribosome, la mitochondrie, la réponse inflammatoire, le cycle de l'apoptose cellulaire, et la voie des complexes enzymatiques multiprotéiques (protéasome).

8.2.7 Effets sur le système immunitaire

- Les NTC *in vivo* peuvent être facilement récupérés dans le sang et surtout piégés par le foie, la rate qui fait partie intégrante du système réticulo-endothélial, et les poumons. Les NTC multi-parois solubles dans l'eau ont été utilisés comme modèle par Deng et son équipe en 2009 pour étudier l'éventuelle toxicité des NTC sur la rate des souris. La toxicité de diverses doses de NTC multi-parois a été examinée par le test de stress oxydatif, le test histopathologique et l'examen au microscope électronique. En comparaison avec le groupe témoin, les chercheurs ont constaté que l'activité phagocytaire et l'ensemble des activités du système réticulo-endothélial testées dans le broyat splénique n'ont pas été beaucoup changées en 2 mois et que l'examen histopathologique ne montrait aucun signe observable de dommage dans la rate. Cependant, les NTC accumulés ont été progressivement transférés de la pulpe rouge vers la pulpe blanche de la rate où ils peuvent initier la réponse immunitaire de la rate.



Microphotographie électronique de la rate de souris du groupe de la dose 100 mg/kg après un jour de leur exposition. Des macrophages de la rate ont phagocyté des NTC et ont formé plusieurs vacuoles phagocytaires dans le cytoplasme (indiqué par des flèches noires) (Deng et al., 2009)

- En 2009, Koyama et al. ont étudié *in vivo*, la toxicité immunologique des NTC avec impuretés sur 120 souris (BALB/c) (trois groupes expérimentaux de 30 souris, subdivisés en six sous-groupes chacun + témoin) pour une durée de quatre semaines. Ils ont fait des études systémiques des réponses immunitaires chez la souris en surveillant et en examinant les changements dans les sous-ensembles des cellules T périphériques et les niveaux et l'histologie de cytokines périphériques. Des NTC contaminés et propres (préparés par traitement thermique à 1800°C et autres à 2800 °C) ont été administrés dans les souris par voie sous-

cutanée. Les NTC administrés avec des impuretés ont induit clairement une toxicité immunologique et une alopecie localisée, tandis que les NTC extrêmement purs (selon les auteurs) implantés ont montré une bonne biocompatibilité.

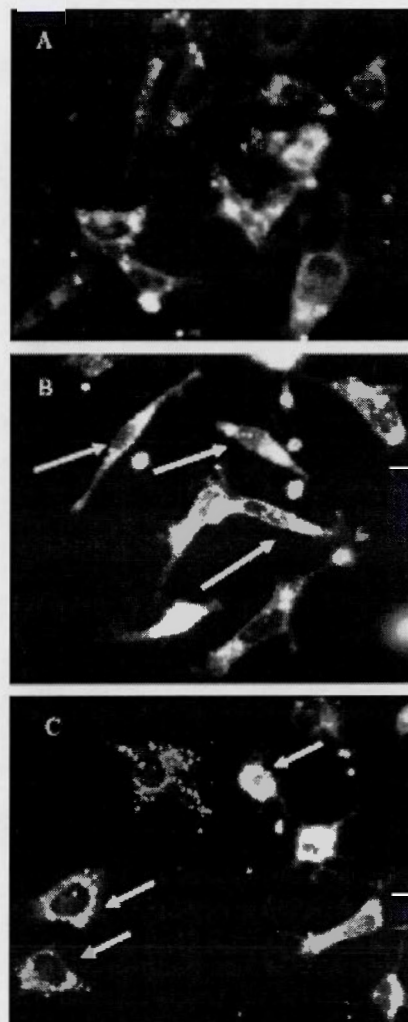
8.2.8 Effets cancérigènes

- Compte tenu des liens étroits entre l'inflammation, les mutations et les cancers, Muller et son équipe en 2009, ont examiné le potentiel cancérigène des NTC multi-parois dans la cavité péritonéale des rats. Trois groupes de 50 rats Wistar mâles, injectés par voie intrapéritonéale avec une dose unique de NTC multi-parois avec défauts (2 ou 20 mg/animal) et des NTC multi-parois sans défauts (20 mg/animal), ainsi que deux autres groupes de 26 rats ont été utilisés comme témoins positifs. Les résultats obtenus après 24 mois, ont montré que les NTC avec ou sans défauts n'ont induit aucune réponse cancérogène claire.
- En 2009, Belyanskaya et al. ont analysé les influences des NTC mono-parois avec différents degrés d'agglomération sur les cultures primaires dérivées de la moelle épinière et du ganglion rachidien embryonnaires de poulet. Les résultats ont montré que les NTC mono-parois utilisés dans cette étude ont induit des effets toxiques dans les cultures dérivées à la fois du système nerveux périphérique (moelle épinière) et du système nerveux central (ganglion rachidien). Cet effet était plus prononcé quand les cellules ont été exposées à des NTC mono-parois fortement agglomérés. Selon les auteurs, si ces nanoparticules peuvent entrer dans le système nerveux à des concentrations suffisamment élevées, il est probable que des effets néfastes sur les cellules gliales et les neurones peuvent se produire.

- En 2011, Zhang et al. ont étudié et comparé la cytotoxicité dépendante à la concentration des NTC mono-parois et les NTC mono-parois fonctionnalisés avec du polyéthylène glycol (NTCpeg) dans les cellules neuronales PC12. Les résultats ont montré que les NTC fonctionnalisés ont été moins toxiques comparativement aux autres NTC mono-parois non fonctionnalisés. Les dérivés réactifs de l'oxygène (DRO, en anglais : ROS, Reactive Oxygen Species) ont été produits à la fois de façon dépendante de la concentration et de la surface après une exposition à ces nanomatériaux, indiquant les différents mécanismes du stress oxydatif. Selon ces auteurs, les analyses ont montré qu'il existe des effets dus à l'altération des gènes sur l'activité antioxydante, sur le métabolisme des lipides, et sur le fonctionnement des mitochondries. Ainsi, les auteurs ont constaté une bonne corrélation entre l'altération des gènes et les données biochimiques. Les chercheurs croient que la fonctionnalisation de la surface des NTC mono-parois diminue la réponse toxicologique induite *in vitro*.
- Meng et al. en 2012, en vérifiant l'hypothèse que les impuretés de fer attachées à l'intérieur des NTC peuvent être partiellement responsables de la génération de la neurotoxicité, ont comparé sur des cellules de phéochromocytome de rat (PC12), les effets de deux types de NTC avec différentes concentrations d'impuretés de fer. Les résultats ont montré que l'exposition aux NTC avec de grandes concentrations d'impuretés de fer peut réduire la viabilité cellulaire et augmenter la perturbation du cytosquelette de cellules PC12, comme elle peut diminuer la capacité à former des neurites (prolongement du corps cellulaire d'un neurone), en plus d'autres effets négatifs.

Les modifications morphologiques induites par les NTC mono-parois et les NTCpeg dans les cellules PC12 après incubation des NTC pendant 24 h. (A) la morphologie normale des cellules PC12. (B) NTC mono-parois semblent induire un changement de forme des cellules PC12. (C) NTCpeg (100 ug/ml) inhibent la croissance des dendrites.

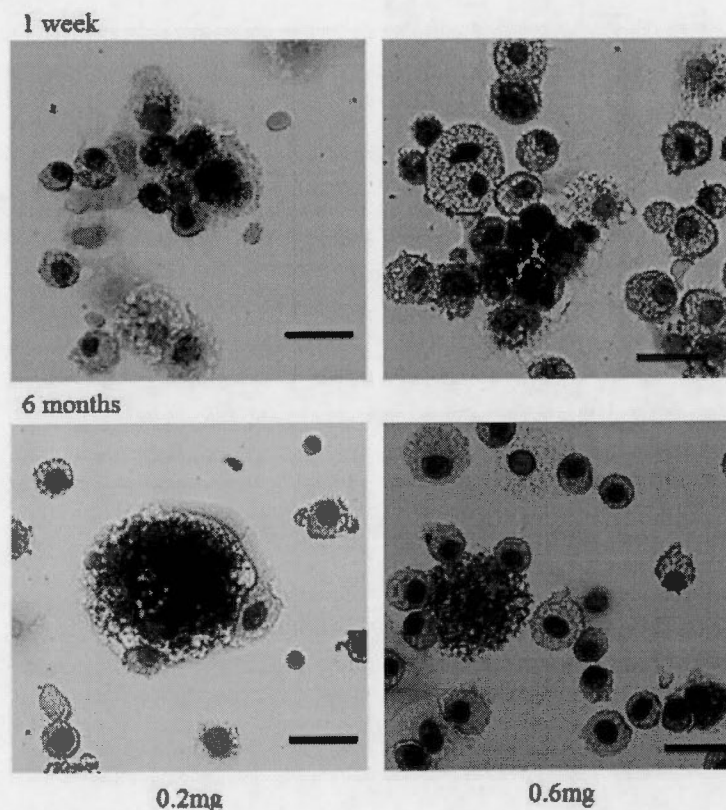
(Meng et al., 2012)



8.2.9 Effets sur le système respiratoire

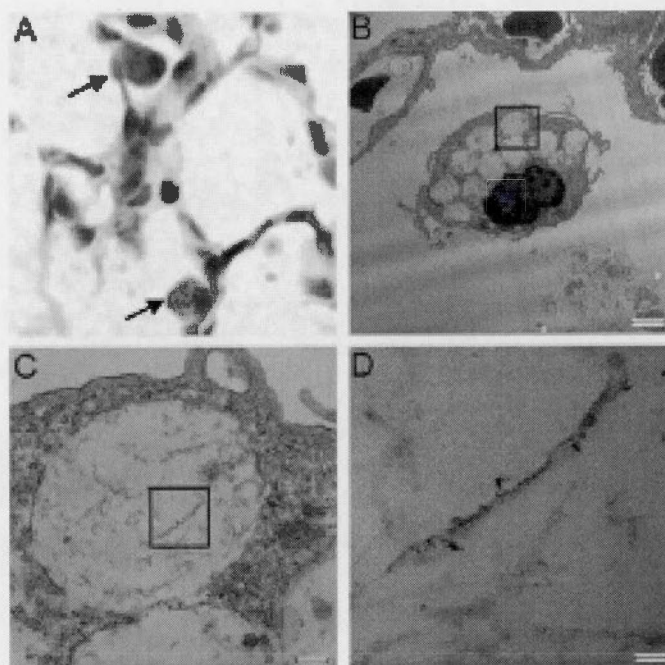
- En 2012, Horie et al. ont examiné la toxicité pulmonaire des NTC multi-parois sur des rats Wistar mâles (10 rats/groupe/expérience) pour des périodes du temps allant jusqu'à 6 mois. Ils ont administré des NTC multi-parois par instillation intratrachéale à des doses de 0.2 mg et 0.6 mg/rat. Ils ont examiné l'influence de la longueur des NTC multi-parois sur l'induction de l'inflammation et le stress oxydatif pour des périodes de

3 jours, 1 semaine, 1 mois, 3 mois et 6 mois après l'instillation. Les résultats ont montré que les NTC multi-parois de 1-10 μm de longueur ont induit des inflammations persistantes dans les poumons du rat.



Coloration des sections du poumon exposé aux NTC mono-parois après instillation intratrachéale. Des sections d'une faible dose (0,2 mg) et une dose élevée (0,6 mg) 1 semaine et 6 mois après l'instillation (Horie et al., 2012).

- En 2010, l'étude de Mutlu et al. avait pour objectif de tester l'hypothèse selon laquelle la toxicité des NTC mono-parois sur les poumons, comparée aux autres structures de carbone serait attribuable au rapport des dimensions des NTC individuels (longueur/diamètre). Les analyses et l'examen de coupes des poumons faites 30 jours après l'administration intratrachéale des NTC mono-parois (agrégés et dispersés) à des rats (8/groupe/expérience) a permis de conclure, que la toxicité des NTC mono-parois *in vivo* serait attribuable à l'agrégation des nanomatériaux plutôt qu'aux nanotubes individuels.

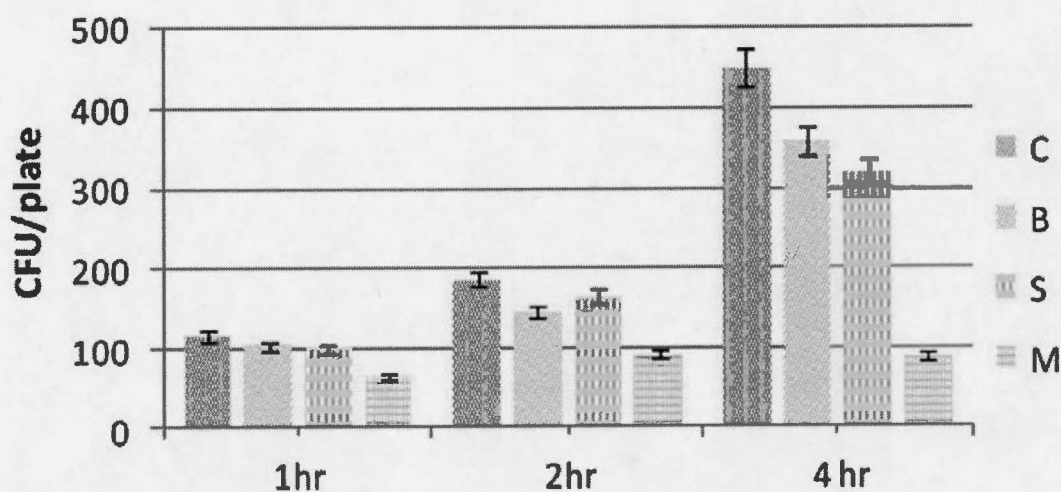


NTC mono-parois dispersés, absorbés par les macrophages pulmonaires. (A) microphotographie (x600) d'une souris traitée avec NTC mono-parois dispersés dans le Pluronic. (B-D) microscope à transmission électronique d'un macrophage alvéolaire du poumon: (B) x2900 (2 μ m), (C) x23 000 (200 nm), et (D) x120.000 (50 nm). Les flèches indiquent les macrophages dans l'espace alvéolaire, les carrés indiquent les zones de grossissement progressif (Mutlu et al., 2010).

8.2.10 Effets sur la flore intestinale

- En 2010, Rodrigues et Elimelech ont étudié l'impact des NTC mono-parois sur différents stades de développement de biofilms en utilisant *E. coli K12* comme organisme modèle. Ils ont étudié 1) l'impact de la concentration des NTC sur la croissance cellulaire et la formation des biofilms, 2) les effets toxiques des NTC mono-parois sur les biofilms matures, et 3) la formation du biofilm sur les surfaces recouvertes de NTC. Les résultats montrent qu'à l'étape initiale de la formation des biofilms, les NTC entrent en contact avec les cellules bactériennes avant la maturation du biofilm et inhibent leur croissance. Par ailleurs, les résultats confirment que les bactéries dans les biofilms matures sont moins sensibles à la présence des NTC par rapport aux autres stades de formation du biofilm. L'analyse de la biomasse totale et la surface occupée par les cellules indique que dans le substrat revêtu de NTC, il y a dix fois moins de colonisation du biofilm par rapport au substrat témoin sans NTC. Les résultats de ces études indiquent que les NTC mono-parois sont moins toxiques aux biofilms mûres qu'aux cellules bactériennes dans les autres phases de croissances et menacent alors de tuer les cellules bactériennes.
- En 2012, Young et al. ont étudié l'influence de trois types des NTC sur les bactéries (*E. coli*) en utilisant de la nanopoudre de carbone, des NTC mono-paroi et des NTC multi-parois. Bien que ces nanomatériaux aient été fonctionnalisés pour améliorer leur dispersion, les morphologies d'origine et les propriétés chimiques des matériaux ont été maintenues. Les résultats ont montré que la nanopoudre de carbone et les NTC mono-parois ont montré un effet moins important sur la viabilité de la bactérie *E. coli*, tandis que les NTC multi-parois ont évidemment inhibé la viabilité cellulaire. En adoptant des essais de chimioluminescence pour mesurer la

concentration d'adénosine triphosphate (ATP) libéré par les cellules, les résultats ont montré que l'ATP de l'échantillon NTC multi-parois est deux fois plus élevée que celui du témoin, indiquant que les NTC multi-parois percent directement les bactéries conduisant ainsi à leur mort.



Résultats des effets en fonction du temps sur la viabilité des bactéries E. coli, C (témoin : bactéries incubées dans une solution aqueuse de LB), B (bactéries incubées avec une solution de LB et nanopoudre de carbone fonctionnalisé), S (avec NTC mono-parois fonctionnalisés) et M (avec NTC multi-parois fonctionnalisés). Toutes les solutions de LB sont de concentrations de 100 ppm. (La concentration bactérienne initiale est 1.150×10^7 CFU ml⁻¹.)

NB : (CFU= Colony-forming unit) (Young et al. 2012)

Conclusion

L'examen des multiples stratégies menées, dans les différents laboratoires, sur l'évaluation de la toxicité potentielle des NTC sur la santé, crée de sérieuses difficultés de comparaison entre ces études. En effet, cet examen se fait différemment selon les laboratoires de recherche et ils portent sur des NTC de différents types, de différentes tailles, formes et surfaces, dotés de propriétés physicochimiques fondamentales, qui sont distinctes en termes de diamètre, de longueur, de solubilité, de tendance à l'aggrégation. En outre, le catalyseur métallique utilisé pendant la fabrication, le pourcentage d'impuretés et les opérations de modification auxquels ces NTC ont été soumis avant et pendant les expériences, de même que la préparation des échantillons, l'utilisation de différents types de cellules, l'utilisation de différentes espèces de sujets d'essai, la durée de leur exposition, etc. empêchent de comparer ces études. Cela constitue une des limites essentielles rencontrées en réalisant ce travail. En l'absence de normes spécifiques permettant d'évaluer avec rigueur des nanoparticules, nous sommes devant un obstacle majeur pour une exploitation sécuritaire de cette nouvelle technologie.

CHAPITRE IX

EFFETS DES NANOTUBES DE CARBONE SUR L'ENVIRONNEMENT

Les études de la toxicité potentielle des NTC sur les plantes, les organismes du sol et les organismes aquatiques constituent une autre partie des études des effets potentiels des NTC sur l'environnement.

Comme nous l'avons déjà évoqué, les connaissances liées aux impacts de l'utilisation des membranes NTC sur l'environnement sont encore très limitées. Donc, pour tenter de réduire la zone d'incertitude de l'utilisation sécuritaire de ces membranes NTC vis-à-vis l'environnement, il importe d'examiner les études existantes faites sur les impacts potentiels de ces nanoparticules sur les composants de l'environnement (plantes, organismes du sol, organismes aquatiques) qui constituent une autre partie des études à examiner.

Pour ébaucher cet état des connaissances, nous avons suivi la même méthodologie suivie pour l'examen des impacts potentiels des NTC sur la santé, en faisant d'abord une vaste et systématique recension de la littérature scientifique à travers les bases de données des publications Web of knowledge, Medline, Scopus, Toxline, Environmental Sciences & Pollution Management et ProQuest Dissertations and Thèses, sur la période du début des années 2000 à l'an 2013. Pour consulter ces bases de données universitaires et publiques, nous avons utilisé un ensemble de mots-clés en français et en anglais dont : membrane, nanomembrane, nanofiltre, nanotubes de carbone, toxicité, effet toxique, impact, risque, nanotoxicité, écotoxicité, environnement, nanotechnologie, etc. Les combinaisons des mots-clés sont faites bien

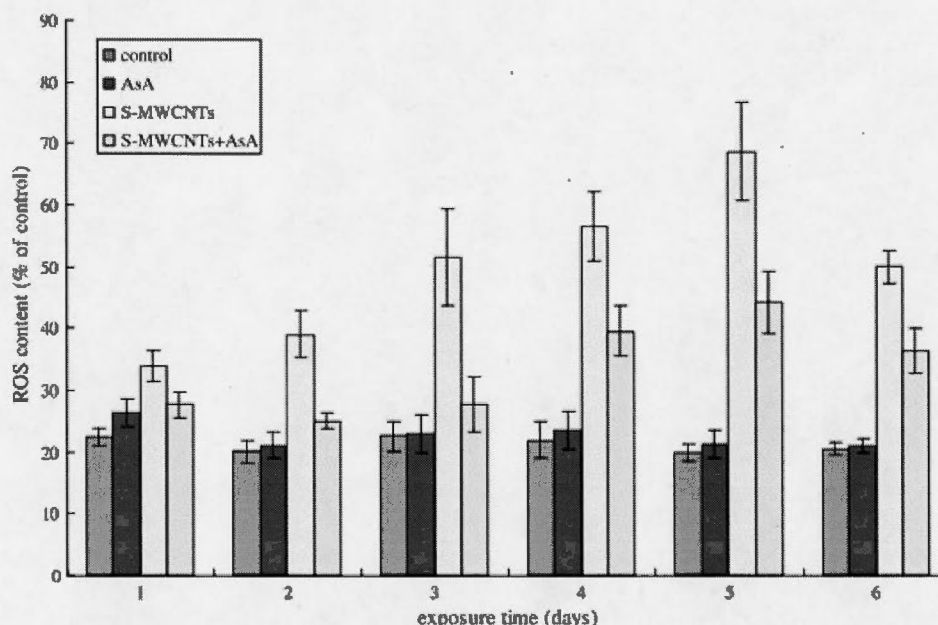
sûr selon le sens recherché, dont à titre d'exemple; nanotube de carbone/ toxicité/ plante; nanotoxicité/ environnement; effet toxique/nanomembrane, etc.

En effet, les matériaux analysés dans ce chapitre sont également évalués pour leur qualité (validité interne, validité externe, de la pertinence de l'analyse des données et de la qualité de la présentation (Petticrew et Roberts, 2006) ainsi que de leur puissance explicative par rapport aux objectifs de notre travail (Contandriopoulos et al., 2005).

9.1 Effets selon les catégories d'impacts

9.1.1 Effets sur les plantes

- En 2009, Tan et al. ont étudié les effets toxiques potentiels des NTC multi-parois sur les cellules des plantes. Ils ont cultivé des cellules de riz (*Oryza sativa* L.) avec des NTC multi-parois. Ils ont observé que la quantité des dérivés réactifs de l'oxygène (DRO) a été augmentée et que la viabilité cellulaire a été diminuée. Lorsqu'ils ont introduit un acide (acide ascorbique) dans la suspension en culture, la teneur en DRO a été diminuée et la viabilité des cellules a été augmentée. La Microscopie à transmission électronique a montré que les NTC individuels étaient en contact avec les parois des cellules. Selon ces auteurs, les cellules de riz cultivées avec les NTC individuels semblaient subir une réaction d'hypersensibilité, à savoir une cascade de réponses de défense (en anglais: defense response cascade) qui est suffisante, selon eux, pour empêcher les pathogènes microbiens de compléter leur cycle de vie.



Viabilité cellulaire en fonction du temps des cellules de riz co-traitées avec 2.0 mM d'acide ascorbique et 20mg/l de NTC mono-parois. Les niveaux de DRO se sont diminués de façon significative après l'introduction de l'acide ascorbique. (Tan et al., 2009)

- En 2009, Lin et al. ont fait une étude sur l'évaluation de la toxicité potentielle des agglomérats des NTC multi-parois sur les cellules végétales. Ils ont utilisé les cellules d'*Arabidopsis* T87 comme modèle. Les cellules ont été cultivées dans un milieu contenant des agglomérats de NTC. Les paramètres contrôlés étaient: le poids des cellules sèches, la viabilité cellulaire, la teneur en chlorophylle des cellules et le contrôle des activités de l'enzyme (superoxyde dismutase) en sachant que cet enzyme constitue une partie importante du système de défense contre les radicaux libres. Les résultats ont démontré la toxicité des agglomérats des NTC

multi-parois sur ces cellules. Par ailleurs, la toxicité est fortement augmentée quand le diamètre des agglomérats était plus petit. Les auteurs ont expliqué le mécanisme toxique par des réactions d'hypersensibilité.

- En 2008, Cañas et al. ont étudié les effets des NTC mono-parois fonctionnalisés (avec de l'acide poly-3-aminobenzenesulfonic) et non fonctionnalisés sur l'élongation de six espèces de plantes couramment utilisées dans les tests de phytotoxicité (chou, carotte, concombre, laitue, oignon et tomate). La croissance des racines a été mesurée à 0, 24, et 48 h après l'exposition. Au moyen de la microscopie électronique à balayage, ils ont évalué l'absorption des NTC, et contrôlé les interactions des NTC avec la surface radiculaire. Les NTC non fonctionnalisés inhibaient l'élongation des racines de la tomate et le renforcement de l'allongement des racines de l'oignon et du concombre. Les NTC fonctionnalisés inhibaient l'élongation des racines de la laitue. Le chou et la carotte n'étaient pas affectés par les deux formes des NTC. En général, les NTC non fonctionnalisés ont affecté la longueur des racines plus que les NTC fonctionnalisés. Ainsi, les effets observés après une exposition à des NTC ont tendance à être plus prononcés à 24 h qu'à 48 h. Par ailleurs, au moyen du microscope à transmission électronique, les observations ont montré la présence des NTC sur la surface des racines, mais aucune fixation visible n'a été observée.
- En 2010, Oleszczuk et al. ont voulu évaluer la toxicité des boues d'épuration contenant des NTC multi-parois sur cinq espèces différentes de plantes, il s'agit du cresson (*Lepidium sativum*), du sorgho (*Sorghum saccharatum*), de la tomate (*Solanum lycopersicon*), du radis (*Raphanus sativus*) et du concombre (*Cucumis sativus*). Deux types de NTC multi-parois ont été utilisés : 1) avec un diamètre extérieur <10 nm, et 2) de 40 à

60 nm. Selon ces résultats il y aurait une influence positive des boues d'épuration sur la germination des graines et sur la croissance des racines. Cependant, aucune influence significative de la concentration de ces boues d'épuration sur la phytotoxicité n'a été observée.

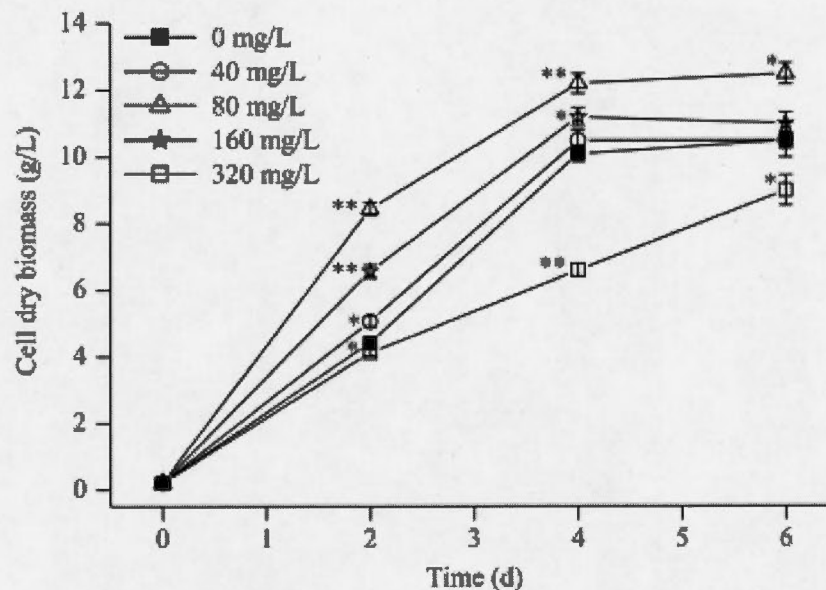
9.1.2 Effets sur les organismes du sol

- En 2008, Scott-Fordsmand et al. ont étudié la toxicité létale et sublétales des NTC double paroi et les fullerènes C60 sur le ver de terre *Eisenia veneta*. L'étude était basée sur le contrôle de plusieurs paramètres. Les résultats ont montré que les NTC double paroi ont des effets indésirables sur la reproduction (production de cocons) qui a été le paramètre le plus sensible à des concentrations supérieures à 37 mg de NTC double-paroi/kg d'aliment. La mortalité la plus forte observée est enregistrée aux concentrations de 495 mg de NTC double-paroi/kg et de 1000 mg de C60/kg.
- En 2011, Chung et al. ont étudié l'effet à court terme des NTC multi-parois sur l'activité enzymatique et la biomasse des micro-organismes dans deux types du sol en incubant jusqu'à 5000 µg NTC multi-parois/g du sol. Ils ont contrôlé les activités des enzymes : 4-β-glucosidase, cellobiohydrolase, xylosidase, 1,4-β-N-acetylglucosaminidase, et phosphatase, ainsi que la biomasse microbienne. Les résultats de cette étude suggèrent que des concentrations élevées des NTC multi-parois pourraient faire baisser les activités enzymatiques et la biomasse microbienne dans le sol.

- En 2012, deux méthodes ont été utilisées par Rodrigues et son équipe pour déterminer l'impact des NTC mono-parois fonctionnalisés sur les communautés microbiennes et fongiques du sol. Les résultats ont montré que les communautés microbiennes sont plus sensibles aux effets des NTC que les communautés fongiques, mais l'ensemble des communautés microbiennes et fongiques impliquées dans les cycles biogéochimiques du carbone et du phosphore, peuvent être affectées par la présence des NTC mono-parois. Cette étude suggère que des concentrations élevées de NTC mono-parois peuvent avoir des effets largement variables sur les organismes du sol et des cycles biogéochimiques des éléments nutritifs dans le sol.

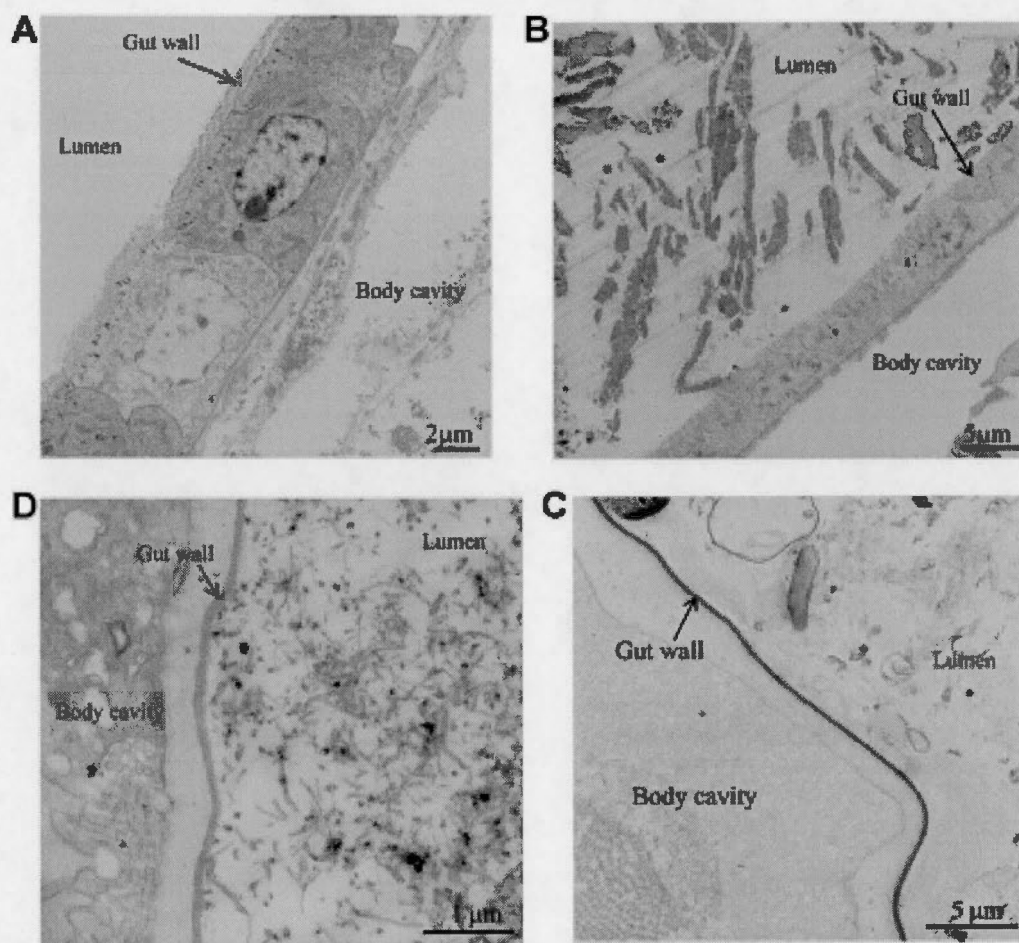
9.1.3 Effets sur les organismes aquatiques

- En 2012, Wang et Yang ont voulu contribuer à évaluer les effets des NTC mono-parois sur les microorganismes aquatiques. Ils ont fait leur expérience sur les microalgues vertes *Chromochloris zoofingensis*. Les algues ont été incubées avec des NTC mono-parois pour six jours à des concentrations allant de 0 à 320 mg/l. Les résultats ont montré des effets à la fois positifs et négatifs à faibles concentrations (40 à 160 mg/l), mais une inhibition totale de la croissance à des concentrations de (320 mg/l).



Effets des NTC mono-parois à différentes concentrations (0 à 320 mg/l) sur la biomasse des cellules sèches de C. zofingiensis (Wang et Yang, 2012)

- En 2012, dans le cadre des travaux visant à étudier la toxicité *in vivo* des NTC sur des invertébrés dans les sédiments des milieux aquatiques, Mwangi et al. ont étudié la toxicité des différents types de NTC sur l'amphipode (*Hyalella azteca*), le moucheron (*Chironomus dilutus*), l'oligochaete (*Lumbriculus variegatus*), et la moule (*Villosa iris*) exposés durant 14 jours aux NTC. Les résultats de cette étude ont montré que la toxicité des NTC a été influencée par le type des NTC et les traitements auxquels les NTC ont été soumis (prénettoyage et sonification). Par ailleurs, les observations microscopiques ont montré la présence des NTC dans l'intestin, alors qu'aucune preuve n'a été notée montrant la pénétration des NTC à travers les membranes cellulaires.



Trois images de microscopie à transmission électronique montrant l'intestin des organismes d'essai. Amphipode (*Hyalella azteca*) dans (A) témoin (eau), et (B) exposés aux NTC mono-parois de Shenzhen, non sonifiés. Moucheron (*Chironomus dilutus*) à (C) témoin (eau), et (D) exposés aux NTC mono-parois de Shenzhen, non sonifiés. (Mwangi et al., 2012)

Conclusion

L'évaluation des effets potentiels des nanotubes de carbone sur l'environnement constitue un domaine encore peu exploré. Cependant, il paraît raisonnable d'envisager l'évaluation des impacts des NTC dans l'environnement à chacune des étapes de leur cycle de vie, allant de la conception des NTC jusqu'à la fin de vie de produits finis en tenant compte des effets potentiels sur les écosystèmes et sur les espèces qui les peuplent.

Les résultats des études écotoxicologiques disponibles montrent que les NTC étudiés ne sont pas tous exempts de toxicité, selon leurs caractéristiques physicochimiques (le diamètre, la longueur, etc.,) le pourcentage d'impuretés et les opérations de modification de surface des NTC, les conditions de préparation des échantillons, les espèces et organismes exposés et la durée d'exposition. Globalement, les études montrent que les NTC sont ingérés par les organismes ; à ce titre, leur voyage dans l'environnement marque ainsi un risque sérieux dans le processus sécuritaire de leur exploitation.

CHAPITRE X

DISCUSSION DE LA TOXICITÉ DES NANOTUBES DE CARBONE

10.1 La toxicité des NTC

En l'état des connaissances actuelles, la réalité concernant les effets potentiels nocifs des nanotubes de carbone sur la santé et l'environnement est bien plus complexe qu'il n'y paraît. Rappelons que l'expression nanotubes de carbone englobe toute une famille de nanotubes aux caractéristiques physicochimiques fort différentes, et donc l'impact potentiel sur la santé et l'environnement est également a priori très variable.

Discuter de la toxicité des NTC, nous conduit inévitablement à discuter les facteurs qui peuvent influencer cette toxicité et qui sont souvent des éléments déterminants de la toxicité des NTC.

10.1.1 Les résidus des catalyseurs métaux et autres impuretés

La fabrication des NTC implique normalement dans le produit fini, la présence des quantités significatives de particules carbonées telles que les graphites, les fullerènes, ainsi que des impuretés des résidus de différents métaux (principalement Fe, Co, Mo ou Ni) qui ont été introduits en tant que catalyseurs lors la synthèse (Maynard et al., 2007; Kruusenberget al., 2011). Les NTC commercialisés contiennent environ 20 % d'impuretés (Charron, 2008) et présentaient avant ces dernières années, jusqu'à 50 % du poids du produit fini (Donaldson et al., 2006),

dépendamment des conditions et du procédé de fabrication et de la purification subséquente du produit.

Sur le plan biochimique, Ambrosi et Pumera en 2010, ont rapporté que Compton et son équipe en 2006 et en 2008, ont été les premiers à démontrer que les impuretés métalliques résiduelles présentes dans les NTC sont responsables de l'effet électrocatalytique sur l'oxydation de l'hydrazine, du glucose et sur la réduction du peroxyde d'hydrogène. Par la suite, plusieurs autres auteurs ont attribué la nanotoxicité des NTC aux impuretés. Ils ont alors démontré la forte dépendance des types et des quantités d'impuretés présentes dans les NTC sur la toxicité pulmonaire aiguë et sur la génotoxicité (Muller et al., 2008), sur les réponses immunologiques (Koyama et al., 2009), sur la peau (Murray et al., 2009), sur les poumons (Chen et Ge, 2011), sur le système neurologique (Meng et al., 2012), ainsi que des effets sur les acides aminés (Pumera et al., 2009). Certains ont également démontré que cela pouvait avoir des effets sur les propriétés électrochimiques des médicaments, à titre d'exemple sur l'acétaminophène (paracétamol) (Wang et al., 2012) et sur les propriétés réduction-oxydation (Siegert et al., 2008 et Pumera et al., 2012).

Bref, la présence des impuretés et des catalyseurs métalliques résiduels dans les NTC, non seulement limite le développement d'applications pour les NTC, mais conduit ainsi à des données contradictoires sur leur biocompatibilité, leur toxicité et leurs risques pour la santé et l'environnement.

10.1.2 Agrégation et dispersion des nanotubes de carbone

Bien que Donaldson et al. en 2006 aient rapporté que les NTC ont une forte propension à s'agglomérer, ce qui selon eux, pourrait diminuer de façon significative, la surface totale pouvant interagir avec les cellules de l'organisme, certaines autres études faites un peu après ont montré que la toxicité des NTC est partiellement

influencée par le degré d'agrégation (ou agglomération) des NTC et par la taille de ces agrégats. Ainsi, dans une étude *in vivo*, faite sur des souris en 2010, Mutlu et al. ont conclu que la toxicité des NTC mono-parois *in vivo* était attribuable à l'agrégation des nanomatériaux plutôt qu'aux nanoparticules individuelles dispersées, qui selon eux, se phagocytent et s'excrètent du corps au fil du temps. De même, dans une autre étude *in vitro* faite par Belyanskaya et son équipe en 2009 en testant l'effet des NTC avec différents degrés d'agglomération sur les cultures primaires dérivées de la moelle épinière et du ganglion rachidien embryonnaires de poulet, ils ont constaté que l'effet toxique des NTC est plus prononcé quand les cellules ont été exposées à des NTC mono-parois fortement agglomérés. Plus récemment, en 2012, Pasquini et son équipe dans une étude faite sur l'impact de la fonctionnalisation de la surface des NTC sur la toxicité des bactéries, ont attribué la perte de viabilité des bactéries *E. coli* à la taille et à la distribution des agrégats des NTC mono-parois, ainsi qu'à leur morphologie. Cependant, en 2009, Lin et al ont fait des études *in vitro* sur la toxicité éventuelle des agglomérats des NTC multi-parois sur des cellules végétales d'*Arabidopsis* T87 en suspension. En examinant la viabilité cellulaire, le poids, la teneur des cellules en chlorophylle et l'activité de l'enzyme superoxyde dismutase, les résultats ont montré une toxicité des agrégats des NTC. Par ailleurs, la toxicité a été fortement augmentée quand les diamètres des agglomérats des NTC sont devenus plus petits (des nanotubes individuels à quelques dizaine de μm); les agrégats ont diminué la viabilité cellulaire ainsi que la quantité de chlorophylle et l'activité de l'enzyme superoxyde dismutase.

En fait, ce facteur de dispersion et d'agrégation des NTC, a été soulevé depuis qu'on a commencé les recherches sur la toxicité des NTC. Cela a également posé beaucoup de problèmes techniques aux laboratoires chargés d'administrer les substrats contenant des NTC par instillation et par voie intraveineuse, etc., au point où certains chercheurs pensent que ce serait l'une des causes de résultats inexplicables.

Pour notre part, ces résultats nous laissent croire que nous avons encore besoin d'autres études fondamentales pour caractériser ce facteur déterminant de la toxicité des NTC et pour cerner les limites des résultats contradictoires des études.

10.1.3 La chimie de surface des nanotubes de carbone

Les NTC sont chimiquement très stables (leur surface est inerte). Pour induire une désagglomération significative des NTC, pour améliorer leur solubilité en milieux aqueux et dans les solvants organiques, et ainsi les doter de fonctions chimiques améliorant leur réactivité de surface, et donc la diversité de leurs applications (Garrido, 2010), les NTC passent par un traitement dit fonctionnalisation, consistant à la modification des caractéristiques électrochimiques des NTC en créant des groupes fonctionnels à la surface des NTC. Ce secteur d'activité à savoir la fonctionnalisation, porte de grandes promesses de renforcement potentiel des applications sécuritaires des NTC vis-à-vis de la santé et l'environnement (Pasquini et al., 2012). De manière générale, au sein des laboratoires comme à l'échelle industrielle, la fonctionnalisation est devenue indispensable pour avoir, par exemple, une dispersion uniforme des NTC dans les composites (Garrido, 2010), pour assurer une meilleure dispersion des NTC pour les tests de toxicité, et pour délivrer des substances thérapeutiques en nanomédecine.

Certaines études ont montré la capacité de la fonctionnalisation des NTC pour atténuer les effets toxiques des NTC, et plusieurs types de NTC fonctionnalisés ont montré une faible cytotoxicité comparativement aux NTC non fonctionnalisés (Cañas et al., 2008; Zhang et al., 2011; Pasquini et al., 2012). En outre, des NTC fonctionnalisés présentent une très bonne biocompatibilité (Schipper et al., 2008 et Herrero et al., 2011), et diminuent l'énergie d'activation des réactions au niveau cellulaire (Cui et al., 2013). D'autres études ont démontré que des NTC

fonctionnalisés peuvent causer une toxicité aiguë (Gutiérrez-Praena et al., 2011), une toxicité pulmonaire (Tong et al., 2009), diminuer le processus de prolifération cellulaire en interférant avec l'appareil mitotique dans les cellules macrophages (Fraczek-Szczypta et al., 2012), peuvent traverser la membrane cellulaire des cellules macrophages (RAW264.7) et se regrouper dans le cytoplasme des cellules, entraînant une toxicité accrue. En outre, ces études ont montré la capacité des NTC fonctionnalisés de modifier l'expression des gènes liés au ribosome, la mitochondrie, la réponse inflammatoire, le cycle de l'apoptose cellulaire, et la voie des complexes enzymatiques multiprotéiques (protéasome) (Dong et al., 2011). Cependant, ces NTC fonctionnalisés n'ont pas les mêmes effets toxiques sur les différentes espèces de plantes (Cañas et al., 2008).

En fait, la charge de la surface des NTC joue un rôle très important dans les relations structures/activités des NTC qui déterminent leur toxicité potentielle. De plus, les groupes fonctionnels résultant de la fonctionnalisation, varient en taille moléculaire, en composition chimique et donc en propriétés physico-chimiques et électriques, dépendant du mode de fonctionnalisation (figure 12) (Pasquini et al., 2012). En outre, selon Haddad (2010), les défauts de structures des NTC peuvent être l'un des principaux facteurs régissant le potentiel toxique des NTC, et selon Fenoglio et al. (2008), ces défauts de structures facilitent la fonctionnalisation des NTC, qui, par conséquent, peuvent influencer sa réactivité, ce qui peut interférer sur les résultats des études et complexifier leur interprétation.

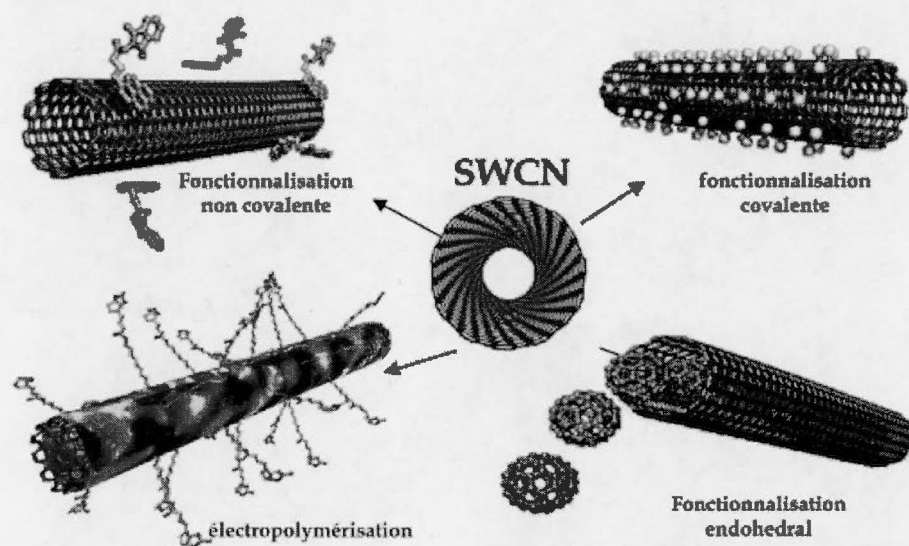


Figure 10.1 : Les différents modes de fonctionnalisation des nanotubes de carbone (Haddad, 2010)

En fait, La modification des NTC peut être obtenue par fonctionnalisation comme elle peut être obtenue par oxydation, traitement à l'acide, sonification, filtration, etc. (Mwangi et al., 2012).

10.1.4 Autres facteurs déterminants la toxicité des NTC

Nous avons vu précédemment les trois facteurs déterminant la toxicité des NTC qui nous semblent être les plus importants et qui peuvent être en mesure d'expliquer les résultats variables des différentes études, à savoir : 1) les résidus des catalyseurs métaux et autres impuretés, 2) agrégation et dispersion des NTC et 3) La chimie de surface des NTC.

Cependant, plusieurs auteurs estiment que d'autres facteurs sont aussi impliqués et peuvent influencer la variabilité des résultats des différentes études, à savoir :

- La longueur et la géométrie des NTC (Sato et al., 2005; Raffa et al., 2010; Young et al., 2012);
- L'aire de surface et la surface spécifique (Nygaard et al., 2009);
- Les défauts de structure des NTC (Nichols et al., 2007, Fenoglio et al., 2008 et Muller et al., 2008);
- Le traitement thermique à haute température (2800 °C) qui pourrait éliminer les résidus des métaux (Muller et al., 2008), et qui, par conséquent, pourrait être un moyen efficace pour améliorer la biocompatibilité des nanotubes de carbone (Koyama et al., 2009);
- Les différents procédés de nettoyage ou de modification cités plus haut (oxydation, traitement aux acides, etc.) dont la sonification employée pour obtenir une bonne dispersion, peut conduire à la libération des métaux qui peuvent eux-mêmes influencer la toxicité du mélange (Lam et al., 2006). De plus, les défauts et la charge intrinsèque/extrinsèque associée aux NTC jouent aussi un rôle majeur dans leur interaction et peuvent être impliqués dans la toxicité (Firme et Bandaru, 2010).
- Enfin, la variation de certains paramètres lors des expériences, peuvent aussi être responsables des résultats variables des études, il s'agit des animaux de laboratoires choisis, la durée d'exposition aux NTC (Young et al., 2012), l'utilisation de différents types de cellules, les différentes conditions de culture, et les différents temps d'incubation (Ray et al., 2009).

Conclusion

Pour identifier sérieusement les effets des NTC sur la santé et l'environnement, mesurer les effets des différents paramètres physicochimiques des NTC sur les différents facteurs de toxicité, constitue une étape essentielle dans ce processus. Cependant, il semble très difficile de point de vue technique de faire varier un facteur indépendamment des autres, dans les conditions actuelles, où on note un manque de normes et de protocoles d'expériences spécifiques aux nanoparticules.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce mémoire, nous avons recensé, analysé et interprété des études présentant les connaissances actuelles relatives aux domaines de recherche et développement des membranes à nanotubes de carbone, ainsi que les considérations pratiques et les défis qui entourent l'exploitation à grande échelle de ces membranes dans le domaine de la filtration et du dessalement des eaux saumâtres et usées. Des considérations pratiques relatives aux aspects économiques et à l'applicabilité de ces technologies, mais relatives également aux effets potentiels de ces membranes sur la santé publique et sur l'environnement ont été examinées.

Cette analyse a été faite dans une approche écosanté en prenant en compte l'ensemble des dimensions de ces dossiers complexes. Nous avons donc examiné comment cette technologie innovante pouvait potentiellement contribuer à offrir des solutions sécuritaires et durables pour les problèmes généraux de pénurie en eaux et plus particulièrement pour le problème des eaux résurgentes saumâtres et usées dont celui de la région d'El Oued en Algérie. Cependant, sur le plan technique, malgré les efforts menés pour l'intégration des membranes NTC dans les procédés de purification et de dessalement des eaux, il est bien évident qu'il y'a encore d'importants défis à surmonter pour assurer le passage crucial du laboratoire vers la commercialisation et vers l'application à l'échelle industrielle où la question de préparation des membranes NTC, constitue la question centrale en point de vue technique.

D'autre part, en vérifiant le passage potentiel et sécuritaire de ces nouvelles technologies dans le domaine de la purification et du dessalement des eaux, nous avons constaté que les connaissances liées aux impacts de l'utilisation de ces membranes à base de NTC sur la santé humaine et sur l'environnement sont encore

très limitées. Par conséquent, pour tenter de réduire la zone d'incertitude de l'utilisation sécuritaire de ces membranes NTC vis-à-vis de la santé humaine et de l'environnement, il nous incombait d'examiner les études portant sur les impacts potentiels sur la santé et l'environnement, de ces nanoparticules impliquées dans la fabrication des membranes de filtration et de dessalement des eaux saumâtres et usées en discutant les principaux facteurs déterminant leur toxicité potentielle.

Suite à cette étude, nous concluons que :

- Compte tenu des performances techniquement réalisables, il y a certes une possibilité d'intégrer des membranes mixtes à NTC dans les procédés conventionnels de filtration et de dessalement de l'eau. Cependant, l'intégration des membranes NTC verticalement alignés demeure une possibilité encore limitée dans la mesure où elles sont encore en cours de développement et pourraient exiger des procédés de fabrication adaptés pour les intégrer dans les procédés de traitement des eaux existants.
- Bien que de nombreux efforts aient été faits pour étudier soigneusement *in vitro* et *in vivo*, la toxicité potentielle des nanotubes de carbone, les chercheurs ne parviennent toujours pas à établir de consensus ni sur la toxicité aiguë ni sur la toxicité chronique des nanotubes de carbone. La compréhension des mécanismes de cette nanotoxicité reste encore hors de portée.

L'incertitude scientifique est certes un problème commun à nombre de questions de santé et d'environnement, mais dans ce dossier des effets potentiels des NTC vis-à-vis de la santé et l'environnement, notons:

- La nécessité de développer des normes expérimentales permettant aux chercheurs de différents laboratoires de généraliser les résultats de leurs

travaux et d'indiquer aux industriels les types et les formes de nanotubes qui pourraient présenter un risque potentiel.

- La nécessité de développer des méthodes normalisées spécifiques aux nanoparticules afin de comprendre d'une façon plus précise quels sont les facteurs déterminants la toxicité des NTC et leurs modalités d'action est essentielle pour assurer une application rationnelle et responsable des NTC.

L'évaluation des NTC, en l'absence de méthodes d'évaluation standardisées spécifiques aux nanoparticules, risquent de conduire à des études manquant de cohérence entre elles, complexifiant non seulement la compréhension et l'évaluation de la toxicité de ces nanoparticules, mais aussi, l'exploitation sécuritaire de cette technologie innovante.

Pour que toute science soit pleinement développée, tous les résultats négatifs devraient d'abord être compris, caractérisés, réduits et/ou éliminés lorsque cela est techniquement et économiquement faisable (VanGorder, 2008). Par conséquent, mieux comprendre les dangers que présentent les nanotubes de carbone pour la santé humaine et l'environnement, compte tenu de leur persistance à long terme dans les organismes vivants, s'avère essentiel et des études fondamentales sur le sujet sont non seulement nécessaires mais incontournables.

Dans ce contexte, on comprend que bien que les enjeux socio-économiques relatifs au recours éventuel aux membranes à nanotubes de carbone, pour la filtration et du dessalement des eaux saumâtres et usées, puissent éventuellement présenter un intérêt socio-économique pour la région d'El Oued, à 620 km au sud-est d'Alger, l'évaluation sanitaire et environnementale encore très préliminaire de ces technologies et l'absence, au stade actuel, d'une mise au point industrielle et commerciale à large échelle ne permettent pas encore d'évaluer avec toute la rigueur

souhaitée, leur intérêt et leur pertinence socio-économique, pour la région d'El Oued, tel que souhaité au début de cette recherche.

Ce mémoire a donc permis de bien cerner, à partir de la littérature, les contributions et limites sanitaires et environnementales des membranes à base de nanotubes de carbone, mais aussi les contributions et limites scientifiques et techniques permettant d'en assurer une éventuelle commercialisation pour traiter les eaux saumâtres et résurgentes. Toutefois, en l'absence de production industrielle et de mise en marché des nanofiltres au carbone, l'analyse des aspects socio-économiques d'une telle technologie dans la région saharienne d'El Oued, ne pourra éventuellement se faire qu'une fois la technologie parfaitement mise au point, ce qui pourrait donner lieu à des études ultérieures

BIBLIOGRAPHIE

- AAVS (American Anti-Vivisection Society). 2007. *Blinded for Beauty - Rabbits Used in Product Testing*. En ligne.
<http://www.aavs.org/site/c.bkLTKfOSLhK6E/b.6457329/k.CCC6/Blinded_for_Beauty.htm#.UkoAeyqF-00>. Consulté le 01 septembre 2013.
- Ahn, Chang Hoon, Youngbin Baek, Changha Lee, Sang Ouk Kim, Suhan Kim, Sangho Lee, Seung-Hyun Kim, Sang Seek Bae, Jaebeom Park et Jeyong Yoon. 2012. «Carbon Nanotube-Based Membranes: Fabrication and Application to Desalination». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 18, p. 1551–1559.
- Aiache, J.-M., E. Beyssac, J.-M. Cardot, V. Hoffart et R. Renoux. 2008. *Initiation à la connaissance des médicaments*. 5^e éd. Issy-les-Moulineaux – Paris : Elsevier Masson SAS. 440p.
- Allder, Michael, Hamano Takahiro et Julien Olivier (réal.). 2011. « l'homme amélioré » In *Nanotechnologies : La révolution invisible*. Doc. Scientifique. France : ARTE. Série télévisée. 50mn.
- Allen, Brett L, Padmakar D. Kichambare, Pingping Gou, Irina I. Vlasova, Alexander A. Kapralov, Nagarjun Konduru, Valerian E. Kagan, et Alexander Star. 2008. «Biodegradation of Single-Walled Carbon Nanotubes through Enzymatic Catalysis». *Nano Letters*, vol. 8, no. 11, p. 3899-3903.
- Altalhi, Tariq, Milena Ginic-Markovic, Ninghui Han, Stephen Clarke et Dusan Losic. 2011. « Synthesis of Carbon Nanotube (CNT) Composite Membranes ». *Membranes*, vol. 1, p. 37-47.
- Ambrosi, Adriano et Martin Pumera. 2010. «Nanographite Impurities Dominate Electrochemistry of Carbon Nanotubes». *Chemistry A European Journal*, vol. 16, no. 36, p. 10946–10949.
- Andi, 2009. Les grands carrefours de développement, Ouargla, Editions agence nationale de developpement de l'investissement. In Meziani et al., 2012. «La réutilisation des eaux usées dans la région du Souf-Sahara algérien. *eCanadian Journal of Technology and Scientific Management*, vol. 1, p. 1-6.

- Angélique, Simon-Deckers. 2008. « Effets biologiques de nanoparticules manufacturées: influence de leurs caractéristiques ». Thèse de doctorat en Toxicologie humaine et environnementale. L'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (Agro Paris Tech). France. 281f.
- Arzate Alfa. Centre de recherche Acer. 2008. Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire. En ligne. 56 p.
<<http://www.centreacer.qc.ca/PDF/Publications/Procedes/642-RVL-0508.pdf>>.
- Aschberger, Karin, Christian Micheletti, Birgit Sokull-Klüttgen et Frans M. Christensen. 2011. « Analysis of Currently Available Data for Characterising the Risk of Engineered Nanomaterials to the Environment and Human Health-Lessons Learned from Four Case Studies », *Environment International.*, vol. 37 p. 1143–1156.
- Baker, Richard W. 2012. *Membrane Technology and Applications*. 3^e éd. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 590 p.
- Balbus, John M., Karen Florini, Richard A. Denison et Walsh Scott A. 2006. « Getting it Right the First Time-Developping Nanotechnology While Protecting Workers, Public Health and the Environment », *New York Academy of science*, vol, 1076, p. 331-342.
- Barton, H. A., T. P. Pastoor, K. Baetcke, J. E. Chambers, J. Diliberto, N. G. Doerrer, J. H. Driver, C. E. Hastings, S. Iyengar, R. Krieger, B. Stahl et C. Timchalk. 2006. «The Acquisition and Application of Absorption, Distribution, Metabolism, and Excretion (ADME) Data in Agricultural Chemical Safety Assessments». *Critical Reviews in Toxicology*, vol. 36, p. 9–35.
- Baughman RH, Anvar A. Zakhidov et Walt. A. de Heer. 2002. «Carbon Nanotubes--The Route toward Applications». *Science*, vol. 297, p. 593–596.
- Beaudoin, S. Vandelac, L and C. Papilloud (2013), « Nanofoods: Environmental, Health and Socioeconomic Risks or the Achilles' Heel of Nanotechnologies? » in *Nanotechnology and Human Health*, Ineke Malsch et Claude Emond (eds), CRC Press, Taylor and Francis Group, England.
- Belyanskaya L., S. Weigel, C. Hirsch, U. Tobler, H. F. Krug et P. Wick. 2009. «Effects of Carbon Nanotubes on Primary Neurons and Glial Cells». *Neurotoxicology*, vol. 30, no. 4, p. 702-711.
- Bensaâd, Ali. 2011. *L'eau est ses enjeux au Sahara : Khartala*, 252p.

- Brady-Estévez Anna S., Seoktae Kang et Menachem Elimelech. 2008. «A Single-Walled-Carbon-Nanotube Filter for Removal of Viral and Bacterial Pathogens». *Small*, vol. 4, no. 4, p. 481-484.
- Brame, Jonathon, Qilin Li et Pedro J.J. Alvarez. 2011. « Nanotechnology-Enabled Water Treatment and Reuse: Emerging Opportunities and Challenges for Developing Countries ». *Trends in Food Science and Technology*, vol. 22, p. 618-624.
- Cañas, Jaclyn E., Monique Long, Shawna Nations, Rodica Vadan, Lenore Dai, Mingxiang Luo, Ramya Ambikapathi, E. Henry Lee et David Olszyk. 2008. «Effects of functionalized and nonfunctionalized single-walled carbon nanotubes on root elongation of select crop species». *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 27, no. 9, p. 1922–1931.
- Cejka, Jiri, Herman van Bekkum, A. Corma et F. Schueth. 2007. *Introduction to Zeolite Science and Practice*: 3^e ed. Elsevier Science, 1094p.
- Charron, Gaëlle. 2008. « Purification de nanotubes de carbone monoparoï. Greffage d'objets magnétiques pour des applications en spintronique ». Thèse de doctorat en sciences. Université de Paris-sud. France. 232 f.
- Chen, C. et C. Ge. 2011. «Toxicity of Carbon Nanotubes». *Toxicology Letters*, vol. 205S, p. S2–S18.
- Cheng, Crystal, Karin H. Muller, Krzysztof K. K. Koziol, Jeremy N. Skepper, Paul A. Midgley, Mark E. Welland et Alexandra E. Porter. 2009. «Toxicity and Imaging of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Human Macrophage Cells». *Biomaterials*, no. 30, p. 4152–4160.
- Chesters, Stephen P. 2009. «Innovations in the Inhibition and Cleaning of Reverse Osmosis Membrane Scaling and Fouling». *Desalination*, vol. 238, p. 22-29.
- Choi, J. H., J. Jegal et W. N. Kim. 2006. «Fabrication and Characterization of Multi-walled Carbon Nanotubes / Polymer Blend Membranes». *Journal of Membrane Sciences*, vol. 284, p. 406–415.
- Chung, H., Son Y., Yoon T. K., Kim S. et Kim W. 2011. «The Effect of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Soil Microbial Activity». *Ecotoxicological Environmental Safety*, vol. 74, no. 4, p. 569-575.
- Contandriopoulos, André-Pierre, François Champagne, Louise Potvin, Jean-Louis Denis et Pierre Boyle. 2005. *Savoir préparer une recherche - La définir, la structurer, la financer*: Gaetan Morin, 196p.

- Corry, Ben. 2008. «Designing Carbon Nanotube Membranes for Efficient Water Desalination». *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 112, no. 5, p. 1427-1434.
- Cui, Li-Jun, Yi-Bin Wang, Wen-Jun Xiu, Wen-Yi Wang, Li-Hao Xu, Xiao-Bing Xu, Yan Meng, Lu-Yan Li, Jing Gao, Li-Ting Chen et Hong-Zhang Geng. 2013. «Effect of functionalization of multi-walled carbon nanotube on the curing behavior and mechanical property of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites». *Materials and Design*, vol. 49, p. 279–284.
- Dach, Hanane. 2008. «Comparaison des opérations de nanofiltration et d'osmose inverse pour le dessalement sélectif des eaux saumâtres: de l'échelle du laboratoire au pilote industriel». Thèse de doctorat en sciences pour l'ingénieur et chimie analytique. École doctorales d'Angers, Université d'Angers, France. 210 f.
- Dai, H.. 2002. « Carbon Nanotubes : Opportunities and Challenges » , *Surface Science*, vol. 500, no. 1–3, p. 218–241.
- Deng, X., G. Jia, H. Wang, H. Sun, X. Wang, S. Yang, T. Wang et Y. Liu. 2007. «Translocation and Fate of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Vivo». *Carbon*, vol. 47, no. 7, p. 1419–1424.
- Deng, Xiaoyong, Fei Wu, Zhen Liu, Man Luo, Ling Li, Qingshun Ni, Zheng Jiao, Minghong Wu et Yuanfang Liu. 2009. «The Splenic Toxicity of Water Soluble Multi-Walled Carbon Nanotubes in Mice». *Carbon*, vol. 47, p. 1421–1428.
- Donaldson K., V. Stone, A. Clouter, L. Renwick et W. Macnee. 2001. « Ultrafine particles ». *Occupational and environmental medicine*, vol. 58, p. 211-216.
- Donaldson, K., R. Aitken, L. Tran, V. Stone, R. Duffin, G. Forrest et A. Alexander. 2006. «Carbon Nanotubes: a Review of Their Properties in Relation to Pulmonary Toxicology and Workplace Safety». *Toxicological Sciences*, vol. 92, no. 1, p. 5-22.
- Dong PX, B. Wan, L. H. Guo. 2011. «In vitro Toxicity of Acid-Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes: Effects on Murine Macrophages and Gene Expression Profiling». *Nanotoxicology*, vol. 6, no. 3, p. 288-303.
- Donnan, Frederick George. 1995. «Theory of Membrane Equilibria and Membrane Potentials in the Presence of non-Dialysing Electrolytes: A Contribution to Physical-Chemical Physiology». *Journal of Membrane Science*, vol. 100, no. 1, p. 45–55.

- Dumée, Ludovic, Kallista Sears, Jurg Schütz, Niall Finn, Chi Huynh, Stephen Hawkins, Mikel Duke et Stephen Gray. 2010. « Characterisation and Evaluation of Carbon Nanotube Bucky-paper Membranes for Direct Contact Membrane Distillation ». *Journal of Membrane Science*, vol. 351, p. 36-43.
- Elliott, J. A., K. W. Sandler, A. H. Windle, R. J. Young, and M. S. Shaffer. 2004. « Collapse of Single-Walled Carbon Nanotubes is Diameter Dependent ». *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 9, p. 1-4.
- Ema, Makoto, Akitaka Matsuda, Norihiro Kobayashi, Masato Naya et Junko Nakanishi. 2011. «Evaluation of Dermal and Eye Irritation and Skin Sensitization Due to Carbon Nanotubes». *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 61, no. 3, p. 276-281.
- ETC Group. 2005. Un infiniment petit guide d'introduction aux technologies à l'échelle nanométrique et à la théorie du petit Bang. Ottawa: ETC Group, 21 p.
- FAO (Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture). 2014 «Les 14 thèmes > Eau ». In *Le Programme de Développement pour l'après 2015 et les OMD*. En ligne.
<<http://www.fao.org.proxy.bibliotheques.uqam.ca:2048/post-2015-mdg/14-themes/water/fr/>>. Consulté le 24 mars 2014.
- FAO/OMS (Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture/Organisation mondiale de la santé). 2011. Réunion d'experts FAO/OMS sur l'application des nanotechnologies dans les secteurs de l'alimentation et de l'agriculture: incidences possibles sur la sécurité alimentaire. Rapport de la réunion Rome. 144 p. En ligne
<<http://www.fao.org.proxy.bibliotheques.uqam.ca:2048/docrep/015/i1434f/i1434f00.pdf>>. Consulté le 12 juillet 2012.
- Fenoglio, Ivana, Giovanna Greco, Maura Tomatis, Julie Muller, Encarnacion Raymundo -Piñero, François Béguin, Antonio Fonseca, Janos B. Nagy, Dominique Lison et Bice Fubini. 2008. «Structural Defects Play a Major Role in the Acute Lung Toxicity of Multiwall Carbon Nanotubes: Physicochemical Aspects». *Chemical Research in Toxicology*, vol. 21, no. 9, p. 1698-1705.
- Feynman, Richard P. « There is Plenty of Room at the Bottom: an Invitation to Enter a New Field of Physics », Conférence donnée le 29 décembre 1959 au Congrès annuel de « American Physical Society » au California Institute of Technology, en ligne: <<http://www.scribd.com/doc/6703521/FeynmanTheres-Plenty-of-Room-at-the-Bottom#fullscreen:on>>. Consulté le 29 novembre 2012.

- Firme C. P. III et P. R. Bandaru. 2010. «Toxicity Issues in the Application of Carbon Nanotubes to Biological Systems» *Nanomedicine*, vol. 6, no. 2, p. 245-256.
- Flahaut Emmanuel. 2008. Nanotubes de carbone: quelle toxicité pour l'environnement et la santé? Communiqué de presse, Centre national de la recherche scientifique (CNRS). En ligne.
<<http://www2.cnrs.fr/presse/communiqu/999.htm>>.
- Fornasiero, F., G.P Hyung, J. K. Holt, M. Stadermann, C. P. Grigoropoulos, A. Noy et O. Bakajin. 2008. «Ion Exclusion by Sub-2-nm Carbon Nanotube Pores». *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, vol. 105, no. 45, 11 November 2008, Pages 17250-17255
- Fraczek-Szczypta, Aneta, Elzbieta Menaszek, Tahmina Bahar Syeda, Anil Misra, Mohammad Alavijeh, Jimi Adu et Stanislaw Blazewicz. 2012. «Effect of MWCNT Surface and Chemical Modification on In vitro Cellular Response». *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 14, no. 10, p. 1181.
- Garrido, Elsa. 2010. Fonctionnalisation des nanotubes de carbone pour leur incorporation dans les matrices métalliques. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France. 201 f.
- GEA Group. 2013. Osmose inverse, Nanofiltration, Ultrafiltration et Microfiltration. En ligne.
<http://www.geafiltration.com/fr/technologies/procedes_filtration_membranes.asp>. Consulté le 14 aout 2013.
- Gethard, Ken, Ornthida Sae-Khow et Somenath Mitra. 2011. «Water Desalination Using Carbon-Nanotube-Enhanced Membrane Distillation». *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 3, p. 110–114.
- Gilly Michal. 2013 (01 novembre) «Global Carbon Nanotubes Market 2014-2018». In Materials : le site de ResearchMoz. En ligne.
<<http://www.researchmoz.us/global-carbon-nanotubes-market-2014-2018-report.html>>. Consulté le 20 novembre 2013.
- Golnabi, H. 2012. «Carbon nanotube research developments in terms of published papers and patents, synthesis and production». *Scientia Iranica*, vol. 19, no. 6, p. 2012-2022.
- Gottschalk, Fadri, Tobias Sonderer, Roland W. Scholz et Bernd Nowack. 2010. «Possibilities and Limitations of Modeling Environmental Exposure to Engineered Nanomaterials by Probabilistic Material Flow Analysis». *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 29, no. 5, p.1036-1048.

- Guadagnini, R., S. Boland, F. Busi, S. Vranic, S. Hussain, K. Moreau, A. Baeza et F. Marano. 2011. «Interaction of Nanoparticles Used in Medical Applications with Lung Epithelial Cells: Uptake, Cytotoxicity, Genotoxicity, Oxidant Stress and Proinflammatory Response». *Toxicology Letters*, vol. 205S, p. S180–S300.
- Gutiérrez-Praena, Daniel, Silvia Pichardo, Elena Sánchez, Antonio Grilo, Ana Maria Cameán et Angeles Jos. 2011. «Influence of Carboxylic Acid Functionalization on the Cytotoxic Effects Induced by Single Wall Carbon Nanotubes on Human Endothelial Cells (HUVEC) ». *Toxicology in Vitro*, vol. 25, no. 8, p. 1883–1888.
- Haddad, Raoudha. 2010. «Fonctionnalisation de Nanotubes de Carbone pour le Développement de Bio-architectures Affines: Application aux Biocapteurs». Thèse de doctorat en cotutelle internationale. Université de Monastir, Tunis et l'université de Grenoble, France.
- He, Feng, Dongye Zhao et Chris Paul. 2010. «Field Assessment of Carboxymethyl Cellulose Stabilized Iron Nanoparticles for in Situ Destruction of Chlorinated Solvents in Source Zones ». *Water Research*, vol. 44, no. 7, p. 2360-2370.
- Hinds, B.J., N. Chopra, T. Rantell, R. Andrews, V. Gavalas et L. G. Bachas. 2004. «Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Membranes». *Science*, vol. 2, no. 303, p. 62-65.
- Hirose, A., A. Ono¹, M. Hirata-Koizumi¹, H. Serizawa, M. Sunaga³, M. Furukawa, E. Kamata, T. Nishimura. 2011. «Repeated Dose 28-Day Oral Toxicity Studies of Single- and Multi-Walled Carbon Nanotubes in Rats». *Toxicology Letters*, vol. 205S, p. S180–S300.
- Hodgson, Ernest. 2010. *A Textbook of Modern Toxicology*, 4^e éd: New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 672 p.
- Holister, Paul, Cristina Roman Vas et Tim Harper. 2003. «Dendrimers, Technology White Papers nr. 6». *Scientifica*, no. 6, p. 2-15.
- Holt, Jason K., Hyung Gyu Park, Yinmin Wang, Michael Staderman, Alexander B. Artyukhin, Costas P. Grigoropoulos, Aleksandr Noy et Olgica Bakajin. 2006. «Fast Mass Transport through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes ». *Science*, vol. 312, no. 5776, p. 1034–1037.
- Horie, Masanori, Mayumi Stowe, Tatsunori Kambara, Byeong Woo Lee, Shigehisa Endoh, unko Maru, Takako Oyabu, Toshihiko Myojo, Akira Ogami, Kunio Uchida, Kazuhiro Yamamoto, Norihiro Kobayashi, Estushi Kuroda, Tetsuya Nakazato et Yasuo Morimoto. 2012. «Pulmonary Inflammation of Well-

Dispersed Multi-Wall Carbon Nanotubes Following Intratracheal Instillation: Toxicity by Fiber of 1–5 μm in Length». *Materials*, vol. 5, no. 12, p. 2833–2849.

Iijima, Sumio et Toshinari Ichihachi 1993. «Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter». *Nature*, vol. 363, no. 6430, p.603–605.

Iijima, Sumio. 1991. «Helical Microtubules of Graphitic Carbon». *Nature*, vol. 354, no. 6348, p. 56–58.

ISO (International standardisation organisation), 2010. Nanotechnologies-Vocabulary - Part 1: Core terms. En ligne
<http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=51240>.

Jia, Yu-Xiang Yan Li et Hu Yang-Dong. 2011. «Behavior of Carbon Nanotube Membranes as Channels of Salt and Water in Forward Osmosis Process». *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, vol. 27, no. 1p. 228–232.

Jia, Yu-Xiang, Li Hai-lan, Wang Meng, Wu Lian-Ying et Hu Yang-Dong. 2010. «Carbon Nanotube: Possible Candidate for Forward Osmosis». *Separation and Purification Technology*, vol. 75, p. 55–60.

Johnson, Dexter. 2013. (18 mai). «Nanotube Supply Glut Claims First Victim». *In Nanotechnology*. En ligne.
<[http://spectrum.ieee.org.proxy.bibliotheques.uqam.ca:2048/nanoclast/semiconductors/nanotechnology/carbon-nanotube-supply-glut-claims-its-first-victim?utm_source=feedburner&utm_medium=feed&utm_campaign=Feed%3A+IeeeSpectrum+\(IEEE+Spectrum\)](http://spectrum.ieee.org.proxy.bibliotheques.uqam.ca:2048/nanoclast/semiconductors/nanotechnology/carbon-nanotube-supply-glut-claims-its-first-victim?utm_source=feedburner&utm_medium=feed&utm_campaign=Feed%3A+IeeeSpectrum+(IEEE+Spectrum))>. Consulté le 03 juin 2013.

Jorio, A, R Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus. 2001. «Structural (n, m) Determination of Isolated Single Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering». *Physical Review Letters*, vol. 86, p. 1118–1121.

Jos, Angeles, Silvia Pichardo¹, Maria Puerto, Isabel M. Moreno, Ana M. Cameán, Elena Sánchez, Antonio Grilo. 2008 «Toxic Effects Induced by Carbon Nanotubes on the Intestinal Human Cell Line Caco-2». *Toxicology Letters*, vol. 180S, p. S32–S246.

Kagan, Valerian E., Nagarjun V. Konduru, Weihong Feng, Brett L. Allen, Jennifer Conroy, Yuri Volkov, Irina I. Vlasova, Natalia A. Belikova, Naveena Yanamala, Alexander Kapralov, Yulia Y. Tyurina, Jingwen Shi, Elena R. Kisin, Ashley R. Murray, Jonathan Franks, Donna Stolz, Pingping Gou, Judith Klein-

- Seetharaman, Bengt Fadeel, Alexander Star et Anna A. Shvedova. 2010. «Carbon Nanotubes Degraded by Neutrophil Myeloperoxidase Induce Less Pulmonary Inflammation». *Nature Nanotechnology*, vol. 5 p. 354-359.
- Kaiser, Jean-Pierre , Peter Wick, Pius Manser, Philipp Spohn et Arie Bruinink. 2008. «Single walled Carbon Nanotubes (SWCNT) Affect Cell Physiology and Cell Architecture». *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 19, no. 4, p 1523-1527.
- Kar, Soumitra, R.C. Bindal et P.K. Tewari. 2012. «Carbon Nanotube Membranes for Desalination and Water Purification: Challenges and Opportunities». *Nano Today*, vol. 7, p. 385-389.
- Khechana, Salim, Fadel Derradji et Nabil Mega. 2011. « Caractéristiques hydrochimiques des eaux de la nappe phréatique du vallée d'Oued-Souf (SE Algérie) ». *European Journal of Scientific Research*, vol. 62, no. 2, p. 207-215.
- Khechana, Salim., F. Derradji et A. Derouiche. 2010. « La stratégie intégrée des ressources en eau dans la vallée d'Oued Souf (SE algérien) : Enjeux d'adaptation d'une nouvelle stratégie ». *Journal of fundamental and applied sciences*, vol. 2, no. 2, p. 22-36.
- Khulbe K. C., C. Y. Feng et Takeshi Matsuura. 2008. *Synthetic Polymeric Membranes- Characterization by Atomic Force Microscopy* : Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 216 p.
- Kim, Ji-Eun, Hwang-Tae Lim, Arash Minai-Tehrani, Jung-Taek Kwon, Ji-Young Shin, Chang-Gyu Woo, Mansoo Choi, Jongho Baek, Dae Hong Jeong, Yoon-Cheol Ha, Chan-Hee Chae, Kyung-Suk Song, Kang-Ho Ahn, Ji-Hyun Lee, Ha-Jung Sung, Il-Je Yu, George R. Beck Jr. et Myung-Haing Cho. 2010. «Toxicity and Clearance of Intratracheally Administered Multiwalled Carbon Nanotubes from Murine Lung». *Journal of Toxicology and Environmental Health*, vol. 73, p. 1530-1543.
- Kishore, A. Sairam, P. Surekha et P. Balakrishna Murthy. 2009. «Assessment of the Dermal and Ocular Irritation Potential of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Using in vitro and in vivo Methods». *Toxicology Letters*, vol. 191, no. 2-3, p. 268-274.
- Koch Membrane Systems, Inc. 2013. Water & Wastewater. 4 p. En ligne <<http://www.kochmembrane.com/PDFs/KMS-Water-and-Wastewater-Capabilities.aspx>>. Consulté le 13 aout 2013.

- Kotchey, G. P., S. A. Hasan, A. A. Kapralov, S. H. Ha, K. Kim, A. Shvedova, V. E. Kagan et A. Star. 2012. «A Natural Vanishing Act: The Enzyme-Catalyzed Degradation of Carbon Nanomaterials». *Accounts of Chemical Research*, vol. 45, no. 10, p. 1770-1781.
- Koyama, Shozo, Yoon Ahm Kim, Takuya Hayashi, Kenji Takeuchi, Chifumi Fujii, Naomi Kuroiwa, Haruhide Koyama, Tamotsu Tsukahara et Morinobu Endo. 2009. «In vivo Immunological Toxicity in Mice of Carbon Nanotubes with Impurities». *Carbon*, vol, 47, no.5, p. 1365-1372.
- Koyuncu, I et M. Yazgan. 2001. «Application of Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes to the Salty and Polluted Surface Water». *Journal of Environmental Science and Health*, vol. A36, no. 7, p. 1321-1333.
- Kruusenberg Ivar, Nadezda Alexeyeva, Jekaterina Kozlova, Väino Sammelselg et Kaido Tammeveski. 2011. « Effect of Purification of Carbon Nanotubes on Their Electrocatalytic Properties for ORR in Acid Solution ». *Carbon*, vol. 49, p. 4031-4039.
- Kumar, Mukul. et Y. Ando. 2003. « Camphor-a Botanical Precursor Producing Garden of Carbon Nanotubes ». *Diamond and related materials*, vol.12, p. 998-1002.
- Lam C.W., J. T. James, R. McCluskey, S. Arepalli et R. L. Hunter. 2006. «A Review of Carbon Nanotube Toxicity and Assessment of Potential Occupational and Environmental Health Risks». *Critical Reviews in Toxicology*, vol. 36, no. 3, p.189-217.
- Lebel, J. 2003. La santé: une approche écosystémique. Ottawa: Centre de recherches pour le développement international (CRDI), 100 p., En ligne : <http://web.idrc.ca/openebooks/013-6/#page_1 >. Consulté le 26 mars 2014.
- Lenhart, Steve. 2007. « A Brief History of Nanotechnology » In Van Gorder, Sean Marcus. 2008. « Nanotechnology for Environmental, Health and Safety Programs ». Mémoire de Master en ligne. Rochester, NY, Rochester Institute of Technology, 79 p. Dissertations & Theses : Full Text. <<http://search.proquest.com.proxy.bibliotheques.uqam.ca:2048/pqdtft/docview/304398024/fulltextPDF/134CACA9CB860B4BD3E/1?accountid=14719>> Consulté le 04 février 2012.
- Leroux, M. (2003, 28 avril). L'UQAM accueille le 1^{er} Forum international sur l'écosanté. *Journal l' UQAM*, no.15. En ligne : <<http://www.journal.uqam.ca/2002-2003/C2915.pdf>>. Consulté le 03 février 2012.

- Li, Han, Tao Zhang, Geyu Liang, Yanqiu Zhang et Xikai Wang. 2010. «In Vivo Evaluation of Acute Toxicity of Water-soluble Carbon Nanotubes». *Toxicological & Environmental Chemistry*, vol. 93, no. 3, p. 603–615.
- Li, Qilin, Shaily Mahendra, Delina Y. Lyon, Lena Brunet, Michael V. Liga, Dong Li et Pedro J.J. Alvarez. 2008. «Antimicrobial Nanomaterials for Water Disinfection and Microbial Control: Potential Applications and Implications». *Water Research*, vol. 42, p. 4591-4602.
- Li, Yi-Song, Yu-Feng Li, Qing-Nuan Li, Jun-Gang Li, Jing Li, Qing Huang et Wen-Xin Li. 2008. «The Acute Pulmonary Toxicity in Mice Induced by Multiwall Carbon Nanotubes, Benzene, and Their Combination». *Environmental Toxicology*, vol. 25, no. 4, p. 409-417.
- Lim, Jeong-Hyeon, Sung-Hwan Kim, In-Sik Shin, Na-Hyeong Park, Changjong Moon, Seong-Soo Kang, Sung-Ho Kim, Seung-Chun Park, and Jong-Choon Kim. 2011. «Maternal Exposure to Multi-Wall Carbon Nanotubes Does Not Induce Embryo–Fetal Developmental Toxicity in Rats». *Birth Defects Research*, vol. 92, no. 1, p. 69–76.
- Lin, C., B. Fugetsu, Y. Su et F. Watari. 2009. «Studies on Toxicity of Multi-walled Carbon Nanotubes on Arabidopsis T87 Suspension Cells». *Journal of Hazard Mater*, vol. 170, no. 2-3, p. 578-83.
- Lin, Chun, Bunshi Fugetsu, Youbo Su et Fumio Watari. 2009. «Studies on Toxicity of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Arabidopsis T87 Suspension Cells». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, no. 2-3, p. 578–583.
- Liu, Zhuang, Corrine Davis, Weibo Cai, Lina He, Xiaoyuan Chen et Hongjie Dai. 2008. «Circulation and Long-term Fate of Functionalized, Biocompatible Single-walled Carbon Nanotubes in Mice Probed by Raman Spectroscopy». *Proceedings of The National Academy of Sciences (PNAS)*, vol. 105, no. 5, p. 1410-1415
- Maurel, Alain. 2006. Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce: 2^e ed., Tec et Doc- Lavoisier, 286p.
- Maynard A. D., Ku B. K., Emery M., Stolzenburg M. et McMurry P. H. 2007. «Measuring Particle Size-Dependent Physicochemical: Structure in Airborne Single-Walled Carbon Nanotube Agglomerates». *Nanoparticles and Occupational Health*, vol. 9, no. 1, p. 85-92.

- Maynard A. D., P. A. Baron, M. Foley, A. A. Shvedova, E. R. Kisin et V. Castranova. 2004. «Exposure to Carbon Nanotube Material: Aerosol Release During the Handling of Unrefined Single-Walled Carbon Nanotube Material». *Journal of Toxicology and Environmental Health*, vol. 67, no. 1, p. 87-107.
- Mayo, J. T., Yavuz, C., Yeah, S., Cong, L., Shipley, H., Yu, W., et al. 2007. «The Effect of Nanocrystalline Magnetite Size on Arsenic Removal». *Science and Technology of Advanced Materials*, no. 8, p. 71-75.
- McDevitt M. R., D. Chattopadhyay, J. S. Jaggi, R. D. Finn, P. B. Zanzonico, C. Villa et al. 2007. «PET Imaging of Soluble Yttrium-86-Labeled Carbon Nanotubes in Mice». *PLOS One*, vol. 2, no. 9- e907.
- Meng, L., A. Jiang, R. Chen, C. Li, L. Wang, Y. Qu, P Wang et C. Chen. 2012. «Inhibitory Effects of Multiwall Carbon Nanotubes with High Iron Impurity on Viability and Neuronal Differentiation in Cultured PC12 Cells». *Toxicology*, vol. xxx, no., xx, p. xxx-xxx..
- Meziani, A., H. Dridi et M. Kalla. 2012. «La réutilisation des eaux usées dans la région du Souf-Sahara algérien». *eCanadian Journal of Technology and Scientific Management*, vol. 1, p. 1-6.
- Meziani, Assia, Sofiane Meziani, Hadda Dridi et Mehdi Kalla. 2011. « The Aquifer System of the Souf Valley - Algerian Northern Sahara ». *European Journal of Scientific Research*, vol. 65, no. 3, p. 416-423.
- Monteiro-Rivière, Nancy A., Robert J. Nemanich, Alfred O. Inman, Yunyu Y. Wang, Jim E. Riviere. 2005. «Multi-Walled Carbon Nanotube Interactions with Human Epidermal Keratinocytes». *Toxicology Letters*, vol. 155, no. 3, p. 377-384.
- Mostafavi, S.T., M.R. Mehrnia et A.M. Rashidi. 2009. «Preparation of Nanofilter from Carbon Nanotubes for Application in Virus Removal from Water». *Desalination*, vol. 238, p. 271-280.
- Motta M, Y. L. Li, I. Kinloch et A. Windle. 2005. « Mechanical Properties of Continuously Spun Fibers of Carbon Nanotubes ». *Nano Letters*, vol. 5, p. 1529-1533.
- Muller, J., M. Delos, N. Panin, V. Rabolli, F. Huaux, D. Lison. 2009. «Absence of Carcinogenic Response to Multiwall Carbon Nanotubes in a 2-Year Bioassay in the Peritoneal Cavity of the Rat». *Toxicological Sciences*, vol. 110, no. 2, p. 442-448.

- Muller, Julie, François Huaux, Antonio Fonseca, Janos B. Nagy, Nicolas Moreau, Monique Delos, Encarnacion Raymundo-Pinero, François Béguin, Micheline Kirsch-Volders, Ivana Fenoglio, Bice Fubini et Dominique Lison. 2008. «Structural Defects Play a Major Role in the Acute Lung Toxicity of Multiwall Carbon Nanotubes: Toxicological Aspects». *Chemical Research in Toxicology*, vol. 21, no. 9, p. 1698–1705.
- Muñoz, E., W.K. Maser, A.M. Benito, M.T. Martinez, G.F. de la Fuente, A.Righi, J.L. Sauvajol, E. Anglaret et Y. Maniette. 2000. «Single-Walled Carbon Nanotubes Produced by cw CO₂-Laser Ablation: Study of Parameters Important for their Formation ». *Applied Physics A*, vol. 70, p. 145–151.
- Murray, A.R., E. Kisin, S.S. Leonard, S.H. Young, C. Kommineni, V.E. Kagan, V. Castranova, A.A. Shvedova. 2009. «Oxidative Stress and Inflammatory Response in Dermal Toxicity of Single-Walled Carbon Nanotubes». *Toxicology*, vol. 257, no. 3, p. 161–171.
- Mutlu Gokhan M., G. R. Scott Budinger, Alexander A. Green, Daniela Urich, Saul Soberanes, Sergio E. Chiarella, George F. Alheid, Donald R. McCrimmon, Igal Szleifer, et Mark C. Hersam. 2010. «Biocompatible Nanoscale Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes Minimizes in Vivo Pulmonary Toxicity». *Nano Letters*, vol. 10, no. 5, p. 1664–1670.
- Mwangi, Joseph, Ning Wang, Christopher G. Ingersoll, Doug K. Hardesty, Eric L. Brunson, Hao Li et Baolin Deng. 2012. «Toxicity of Carbon Nanotubes to Freshwater Aquatic Invertebrates». *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 31, no. 8, p. 1823–1830.
- Nichols J. A., H. Saito, C. Deck et P. R. Bandaru. 2007. «Artificial Introduction of Defects into Vertically Aligned Multiwall Carbon Nanotube Ensembles: Application to Electrochemical Sensors». *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 6, p. 064306-064311.
- Nunes, Suzana Pereira et Klaus-Viktor Peinemann. 2006. *Membrane Technology in the Chemical Industry*. 2^e éd; New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 354 p.
- Nygaard U.C., J.S. Hansen, M. Samuelson, T. Alberg, C.D. Marioara et M. Lovik. 2009. «Single-walled and Multi-walled Carbon Nanotubes Promote Allergic Immune Responses in Mice». *Toxicological Science*, vol. 109, no. 1, p. 113–123.
- Oberlin, A., M. Endo et T. Koyama. 1976 «Filamentous Growth of Carbon Through Benzene Decomposition». *Journal of Crystal Growth*, vol. 32, no 3, p. 335-349.

- OCDE (L'Organisation de Coopération et de Développement Économiques), 2013. Ligne directrice de l'OCDE pour les essais de produits chimiques : Méthode d'essai sur œil de poulet isolé pour l'identification des produits chimiques i) provoquant des lésions oculaires graves et ii) ne relevant d'aucune classification pour irritation oculaire ou lésion oculaire grave. En ligne. <<http://www.oecd-ilibrary.org/docserver/download/9713232e.pdf?expires=1380579892&id=id&acname=guest&checksum=9D59325E8A0C5E51D0CFE53501C1B442>>. Consulté le 01 septembre 2013.
- Oleszczuk, Patryk, Izabela Joško et Baoshan Xing. 2010. «The Toxicity to Plants of the Sewage Sludges Containing Multiwalled Carbon Nanotubes». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 186, no. 1, p. 436–442.
- ONA (Office Nationale de l'Assainissement - Algérie). S.d. In *Maitrise d'ouvrage déléguée*. En ligne. <<http://www.ona.dz/article/megaprojets.html>>. Consulté le 13 mars 2012.
- ONU (Organisation des Nations Unies), 2012a. Objectifs du Millénaire pour le développement, rapport de 2012. En ligne. <<http://mdgs.un.org/unsd/mdg/Resources/Static/Products/Progress2012/english2012.pdf>>. Consulté le 12 décembre 2012.
- ONU, 2012b. Objectifs du Millénaire : la cible concernant l'accès à l'eau est atteinte, selon l'ONU. En ligne. <<http://www.un.org/apps/newsFr/storyF.asp?NewsID=27732#.UbdXXCqF-00>>. Consulté le 13 janvier 2013.
- ONU. (Population Division of the Department of Economic and Social Affairs of the United Nations Secretariat). 2009. *World Population Prospects: The 2008 Revision*. New York: United Nations. 107p. En ligne <http://www.un.org/esa/population/publications/wpp2008/wpp2008_highlights.pdf>. Consulté le 22 février 2014.
- Ostiguy Claude, Gilles Lapointe, Luc Ménard, Yves Cloutier, Mylène Troltier, Michel Boutin, Monty Antoun et Christian Normand, IRSST. 2006. Les nanoparticules: Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en santé et en sécurité de travail. Montréal: Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST). 90 p. En ligne. <<http://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/R-455.pdf>>
- Ostiguy, Claude, Brigitte Soucy, Gilles Lapointe, Catherine Woods, Luc Ménard et Mylène Trottier. 2008a. Les effets sur la santé reliés aux nanoparticules.

- Montréal: Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), 112 p.
- Ostiguy, Claude, Gilles Lapoite, Luc Ménard, Yves Cloutier, Mylène Trottier, Michel Boutin, Monty Antoun et Christian Normand. 2008b. Substances chimiques et agents biologiques: Études et recherches. Guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des risques reliés aux nanoparticules de synthèse. Montréal: Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), 63 p.
- Park, Junwoo, Wansuk Choi, Jinhan Cho, Byung Hee Chun, Sung Hyun Kim, Ki Bong Lee et Joona Bang. 2009. « Carbon Nanotube-Based Nanocomposite Desalination Membranes from Layer-by-Layer Assembly». *Desalination and Water Treatment*, vol. 15, p. 76–83.
- Park, Steve, Michael Vosguerichian et Zhenan Bao. 2013 «A Review of Fabrication and Applications of Carbon Nanotube Film-Based Flexible Electronics». *Nanoscale*, vol. 5, p. 1727–1752.
- Pasquini, Leanne M., Sara M. Hashmi, Toby J. Sommer, Menachem Elimelech et Julie B. Zimmerman. 2012. «Impact of Surface Functionalization on Bacterial Cytotoxicity of Single-Walled Carbon Nanotubes». *Environmental Science and Technology*, vol. 46, no. 11, p. 6297-6305.
- Pendergast, MaryTheresa M. et Eric M.V. Hoek. 2010. «A Review of Water Treatment Membrane Nanotechnologies». *Energy & Environmental Science*, vol. 4, p. 1946–1971.
- Petersen, Elijah J., Roger A. Pinto, Danielle J. Mai, Peter F. Landrum et Walter J. Weber. 2010. «Influence of Polyethyleneimine Graftings of Multi-Walled Carbon Nanotubes on their Accumulation and Elimination by and Toxicity to *Daphnia magna*». *Environmental Science and Technology*, vol. 45, p. 1133–1138.
- Petticrew, Mark et Helen Roberts. 2006. Systematic Reviews in the Social Sciences: A Practical Guide. Blackwell Pub. En ligne. 336p
<<http://xa.yimg.com/kq/groups/18751725/462617161/name/manalysis.pdf>>.
Consulté le 19 septembre 2012
- Philbrook, Nicola A. Virginia K. Walker, A.R.M. Nabiul Afrooz, Navid B. Saleh, Louise M. Winn. 2011. «Investigating the Effects of Functionalized Carbon Nanotubes on Reproduction and Development in *Drosophila melanogaster* and CD-1 mice». *Reproductive Toxicology*, vol. 32, no. 4, p. 442–448.

- Prasek, Jan, Jana Drbohlavova, Jana Chomoucka, Jaromir Hubalek, Ondrej Jasek, Vojtech Adam et Rene Kizek. 2011. «Methods for Carbon Nanotubes Synthesis-Review». *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, p. 15872–15884.
- Pumera Martin, Adriano Ambrosi et Elaine Lay Khim Chng. 2012. «Impurities in Graphenes and Carbon Nanotubes and their Influence on the Redox Properties». *Chemical Science*, vol. 3, p. 3347- 3355.
- Pumera, Martin, Hideo Iwai et Yuji Miyahara. 2009. «Bimetallic Nickel–Iron Impurities within Single-Walled Carbon Nanotubes Exhibit Redox Activity towards the Oxidation of Amino Acids». *Chemphyschem*, vol. 10, no. 11, p. 1770–1773.
- Raffa V., G. Ciofani, O. Vittorio, C. Riggio et A. Cuschieri. 2010. «Physicochemical Properties Affecting Cellular Uptake of Carbon Nanotubes». *Nanomedicine*, vol. 5, no. 1, p. 89-97.
- Ratto, T.V., J.K. Holt et A. W. Szmodis. 2011. Membranes with embedded nanotubesfor selective permeability, Google Patents.
- Remini, B. 2006. « La disparition des Ghouts dans la région d’El Oued (Algérie) ». *Larhyss*, no 05, p.49-62.
- Ricaud, Myriam. 2008. Les nanotubes de carbone : Quels risques, quelles préventions? Institut national de la recherche scientifique (INRS), 15p.
- Roco, Michail C. 2007. « National Nanotechnology Initiatives: Past, Present and Future ». Handbook on Nanoscience, Engineering and Technology 2^e éd, p. 3.1-3.26. London: Taylor and Francis.
- Rodrigues, Debora F. et Menachem Elimelech. 2010. «Toxic Effects of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Development of E. coli Biofilm». *Environmental Sciences and Technology*, vol. 44, no. 12, p. 4583-4589.
- Rodrigues, Debora F., Deb P. Jaisi et Menachem Elimelech. 2012. «Toxicity of Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes on Soil Microbial Communities: Implications for Nutrient Cycling in Soil». *Environmental Science and Technology*, vol. 47, no. 1, p. 625–633.
- Russier, Julie, Cecilia Menard-Moyon, Enrica Venturelli, Edmond Gravel, Gabriele Marcolongo, Moreno Meneghetti, Eric Doris et Alberto Bianco. 2010. «Oxidative Biodegradation of Single- and Multi-Walled Carbon Nanotubes». *Nanoscale*, vol. 3, p. 893–896.

- Saifuddin, N, A.Z. Raziah, et A.R. Junizah. 2013. « Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins ». *Journal of Chemistry*, vol. 2013. 18p.
- Santé Canada. 2008. «Détermination du terme « toxique » pour les besoins des dispositions relatives aux substances nouvelles (produits chimiques et polymères) de la Loi canadienne sur la protection de l'environnement - Considérations relatives à la santé humaine». In *Santé de l'environnement et du milieu de travail*. En ligne: <<http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/toxic-toxique/hazard-danger-fra.php>>. Modifié le 07 février 2008. Consulté le 13 mars 2013.
- Santé Canada. 2009. Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada Document technique Paramètres radiologiques. 57p. en ligne http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/radiological_para-radiologiques/radiological_para-radiologiques-fra.pdf. Consulté le 20 août 2013.
- Sato, Y., A. Yokoyama, K. Shibata, Y. Akimoto, S. Ogino, Y. Nodasaka, T. Kohgo, K. Tamura, T. Akasaka, M. Uo, K. Motomiya, B. Jeyadevan, M. Ishiguro, R. Hatakeyama, F. Watari et K. Tohji. 2005. «Influence of Length on Cytotoxicity of Multiwalled Carbon Nanotubes Against Human Acute Monocytic Leukemia Cell Line THP-1 in Vitro and Subcutaneous Tissue of Rats in Vivo». *Molecular Biosystems*, vol. 1, no. 2, p. 176-182.
- Schipper, Meike L., Nozomi Nakayama-Ratchford, Corrine R. Davis, Nadine Wong Shi Kam, Pauline Chu, Zhuang Liu, Xiaoming Sun, Hongjie Dai et Sanjiv S. Gambhir. 2008. «A Pilot Toxicology Study of Single-walled Carbon Nanotubes in a Small Sample of Mice». *Nature Nanotechnology*, vol. 3, no. 4, p. 216–221.
- Schnieder, T., A. Jansson, K.A. Jensen, V. Kristjansson, M. Luotamo, O. Nygren, K. Savolainen, V. Skaug, Y. Thomassen, A. Tossavainen, T. Tuomi et H. Wallin 2007. *Evaluation and Control of Occupational Health Risks from Nanoparticles*, Nordic Council of Ministers, Copenhagen, TemaNord, 96p.
- Scott-Fordsmand, J.J., P.H. Krogh, M. Schaefer et A. Johansen. 2008. «The Toxicity Testing of Double-Walled Nanotubes-Contaminated Food to *Eisenia veneta* Earthworms». *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 71, no. 3, p. 616–619.
- Sears, Kallista, Ludovic Dumée, Jürg Schütz, Mary She, Chi Huynh, Stephen Hawkins, Mikel Duke et Stephen Gray. 2010. «Recent Developments in Carbon

- Nanotube Membranes for Water Purification and Gas Separation». *Materials*, vol. 3, p. 127-149.
- Shan, Wanqian. 2010. « The Environmental Application and Implication of Nanotechnology in Membrane-Based Separation for Water Treatment ». Thèse de doctorat. Michigan State University. Michigan. 128f.
- Shi Kam, Nadine Wong et Hongjie Dai. 2005. «Carbon Nanotubes as Intracellular Protein Transporters: Generality and Biological Functionality». *American Chemical Society*, vol. 127, no. 16, p 6021–6026.
- Shi Kam, Nadine Wong, Theodore C. Jessop, Paul A. Wender et Hongjie Dai. 2004. «Nanotube Molecular Transporters: Internalization of Carbon Nanotube-Protein Conjugates into Mammalian Cells». *American Chemical Society*, vol. 126, p. 6850-6851.
- Siebert, Laurent, Dimitrios K. Kampouris, Jaanus Kruusma, Väino Sammelselg et Craig E. Banks. 2008. «The Heterogeneity of Multiwalled and Single-Walled Carbon Nanotubes: Iron Oxide Impurities Can Catalyze the Electrochemical Oxidation of Glucose». *Electroanalysis*, vol. 21, no. 1, p. 48–51.
- Singh, Ravi, Davide Pantarotto, Lara Lacerda, Giorgia Pastorin, Cédric Klumpp, Maurizio Prato, Alberto Bianco et Kostas Kostarelos. 2005. «Tissue Biodistribution and Blood Clearance Rates of Intravenously Administered Carbon Nanotube Radiotracers». *PNAS*, vol. 103, no. 9, p. 3357–3362
- Soiron (service public de l'eau). 2011. «La station de nanofiltration». In La production. En ligne. <http://www.soiron.fr/rubrique.php?id_rubrique=394>. Consulté le 20 novembre 2013.
- Som, Claudia. Peter Wick Harald Krug et Bernd Nowack. 2011. «Environmental and Health Effects of Nanomaterials in Nanotextiles and Façade Coatings ». *Environment International*, vol. 37, p. 1131–1142.
- Srivastava A., O.N Srivastava, S. Talapatra, R. Vajtai et P. M. Ajayan. 2004. « Carbon Nanotubes Filters, Nature Materials ». 5p. En ligne. <<http://www.owl.net.rice.edu/~rv4/Ajayan/filters.pdf>>. Consulté le 15 mars 2012>.
- Tabaran, Flaviu. 2010. «The Biodistribution and Acute Systemic Toxicity of Single-Walled Carbon Nanotubes Functionalized with Single-Strand DNA in Wistar Rats». *Journal of Comparative Pathology*, vol. 143, no. 4, p.316

- Tan, Xiao-ming, Chun Lin et Bunshi Fugetsu. 2009. «Studies on Toxicity of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Suspension Rice Cells». *Carbon*, 47, no. 15, p. 3479–3487.
- Tejral, Gracian, Nagender Reddy Panyala et Josef Havel. 2008. «Carbon Nanotubes: Toxicological Impact on Human Health and Environment». *Journal of Applied Biomedicine*, vol. 7, p. 1-13.
- Thomas, John A. et Alan J. H. McGaughey. 2008. «Reassessing Fast Water Transport through Carbon Nanotubes». *Nano Letters*, vol. 8, no. 9, p. 2788-2793.
- Tofighy, Maryam Ahmadzadeh, Yaser Shirazi, Toraj Mohammadi et Afshin Pak. 2011. «Salty Water Desalination Using Carbon Nanotubes Membrane». *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, p. 1064–1072.
- Tong, Haiyan, John K. McGee, Rajiv K. Saxena, Urmila P. Kodavanti, Robert B. Devlin et M. Ian Gilmour. 2009. «Influence of Acid Functionalization on the Cardiopulmonary Toxicity of Carbon Nanotubes and Carbon Black Particles in Mice». *Toxicology and Applied Pharmacology*, vol. 239, no. 3, p. 224–232.
- Upadhyayula, Venkata K. K, Shuguang Deng, Martha C. Mitchell et Geoffrey B. Smith. 2009. «Application of Carbon Nanotube Technology for Removal of Contaminants in Drinking Water: A Review». *Science of the Total Environment*, vol. 408, p. 1-13.
- Vandelac, L. 2008. «Et si nous mettions la santé des êtres des populations et des milieux de vie au coeur des politiques publiques?» p. 12-13, In *Développement social, Le côté vert du social*, vol. 9, no. 2, Institut national de santé publique du Québec.
- VanGorder, Sean Marcus. 2008. «Nanotechnology for Environmental, Health and Safety Programs ». Mémoire de Master en gestion et sécurité environnementale, Rochester, NY, Rochester Institute of Technology, 79 p. En ligne <
<http://search.proquest.com.proxy.bibliotheques.uqam.ca:2048/pqdtft/docview/304398024/fulltextPDF/134CACA9CB860B4BD3E/1?accountid=14719>>
 Consulté le 04 février 2012.
- Viau. C. et Tardif, R. 2003 «Toxicologie». In *Environnement et santé publique - fondements et pratiques*. M. Guérin, P. Gosselin, S. Cordier, C. Viau, P. Quénel et É. Dewwailly (rédacteurs), p.119-143. Acton Val/Paris : Edisem Tec et Doc.

- Walters, D. A., L. M. Ericson, M. J. Casavant, J. Liu, D. T. Colbert, K. A. Smith et R. E. Smalley. 1999. «Elastic Strain of Freely Suspended Single-Wall Carbon Nanotube Ropes». *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 25, p. 3803-3805.
- Wang Haifang, Jing Wang, Xiaoyong Deng, Hongfang Sun, Zujin Shi, Zhennan Gu, Yuanfang Liu et Yuliang Zhao. 2004. «Biodistribution of Carbon Single-Wall Carbon Nanotubes in Mice». *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 4, no. 8, p. 1019-1024.
- Wang, Haifang Sheng-Tao Yang, Aoneng Cao et Yuanfang Liu. 2011. «Quantification of Carbon Nanomaterials in Vivo». *Accounts of chemical Research*, vol. 46, no. 3 p. 750–760.
- Wang, Lu, Adriano Ambrosi et Martin Pumera. 2012. «Carbonaceous Impurities in Carbon Nanotubes are Responsible for Accelerated Electrochemistry of Acetaminophen». *Electrochemistry Communications*, vol. 26, p. 71–73.
- Wang, Yan et Kaijing Yang. 2012. «Toxicity of Single-Walled Carbon Nanotubes on Green Microalga *Chromochloris zofingiensis*». *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, vol. 31, no. 2, p. 306-311.
- Yang, Sheng-Tao, Jianbin Luo, Qinghan Zhou et Haifang Wang. 2012. «Pharmacokinetics, Metabolism and Toxicity of Carbon Nanotubes for Biomedical Purposes». *Theranostics*, vol. 2, no. 3, p. 271-282.
- Yang, Sheng-Tao, Xiang Wang, Guang Jia, Yiqun Gu, Tiancheng Wang, Haiyu Nie, Cuicui Ge, Haifang Wang et Yuanfang Liu. 2008. «Long-Term Accumulation and Low Toxicity of Single-Walled Carbon Nanotubes in Intravenously Exposed Mice». *Toxicology Letters*, vol. 181, p. 182–189.
- Yaron, Peter N., Brian D. Holt, Philip A. Short, Mathias Lösche, Mohammad F. Islam et Kris Noel Dahl. 2011. «Single wall Carbon Nanotubes Enter Cells by Endocytosis and not Membrane Penetration». *Journal of biotechnology*. 15 p. En ligne < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3195092/>>. Consulté le 13 mars 2013.
- Young, Yu-Fu, Hui-Ju Lee, Yi-Shan Shen, Shih-Hao Tseng, Chi-Young Lee, Nyan-Hwa Tai et Hwan-You Chang. 2012. «Toxicity mechanism of carbon nanotubes on *Escherichia coli*». *Materials Chemistry and Physics*, vol. 134, no. 1, p. 279–286.
- Yu, M.F., O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly et R. S. Ruoff. 2000. «Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load». *Science*, vol. 287, no. 5453, p. 637–640.

- Zamani, Sara, Mojtaba Fazeli, et Abdollah Rashidi Mehrabadi. 2009. « The Potential Use of Nanofilters to Supply Potable Water in Persian Gulf and Oman Sea Watershed Basin ». *World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. 49, p. 215-219.
- Zhan, Li, Geng Yanxia, Zhang Xiaoyong, Qi Wei, Fan Qiaohui, Li Yan, Jiao Zongxian, Wang Jianjun, Tang Yuqin, Duan Xiaojiao et Wu Wangsuo. 2011. «Biodistribution of Co-Exposure to Multi-Walled Carbon Nanotubes and Graphene Oxide Nanoplatelets Radiotracers». *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, p. 2939–2947.
- Zhang, Yongbin, Yang Xu, Zhiguang Li, Tao Chen, Susan M. Lantz, Paul C. Howard, Merle G. Paule, William Slikker, Jr., Fumiya Watanabe, Thikra Mustafa, Alexandru S. Biris et Syed F. Ali. 2011. «Mechanistic Toxicity Evaluation of Uncoated and PEGylated Single-Walled Carbon Nanotubes in Neuronal PC12 Cells». *ACS Nanotechnology*, vol. 5, no. 9, p.7020–7033.
- Zhao, Yong, Brett L. Allen et Alexander Star. 2011. «Enzymatic Degradation of Multi-walled Carbon Nanotubes». *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 115, no. 34, p. 9536–9544.